

LIPÍDIOS COMO INDICADORES DE FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA EM UM COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR TROPICAL (MUNDAÚ-MANGUABA, AL)

Talitha L. F. Costa, Michelle P. Araujo e Renato S. Carreira*

Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. R. São Francisco Xavier, 524, 20550-013 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Bastiaan A. Knoppers

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-141 Niterói - RJ, Brasil

Recebido em 25/2/10; aceito em 14/6/10; publicado na web em 22/9/10

LIPIDS AS MARKERS OF THE SOURCES AND DISTRIBUTION OF PARTICULATE ORGANIC MATTER IN A TROPICAL ESTUARINE-LAGOON SYSTEM (MUNDAÚ-MANGUABA, AL). Fatty acids, alcohols and sterols were considered as markers of the source and distribution of particulate organic matter during the dry season in the Mundaú-Manguaba estuarine-lagoon system, NE Brazil. Lipid composition showed an overwhelming influence of autochthonous sources of organic matter in all system's compartments, including the probable occurrence of algal blooms in specific areas. On the other hand, contamination by sewage was restricted to Mundaú lagoon. This scenario differed from known conditions observed in the wet season, illustrating the usefulness of the lipid biomarker approach for the characterization of other complex and dynamic systems in the Brazilian coastal zone.

Keywords: lipid biomarker; organic matter; coastal systems.

INTRODUÇÃO

O complexo estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba (CELMM) é uma das áreas de investigação dentro do projeto intitulado "Impactos de Poluentes da Monocultura de Cana-de-Açúcar em Estuários e Águas Costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável", desenvolvido dentro do convênio Brasil-Alemanha. Uma das vertentes deste projeto consiste em identificar as fontes, a distribuição e o destino da matéria orgânica, tanto de origem natural quanto antrópica, em dois ambientes aquáticos da zona costeira brasileira. Neste sentido, nos últimos 4 anos têm sido realizados trabalhos sobre a caracterização da geoquímica da matéria orgânica no CELMM em diferentes compartimentos (água/material particulado¹ e sedimento^{2,3}), utilizando, como ferramentas de estudo, indicadores tradicionais – composição elementar (razão C/N) e isotópica da matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) – mas também uma abordagem mais complexa, que envolve a determinação de compostos orgânicos específicos, conhecidos em conjunto como marcadores moleculares.⁴

O uso de múltiplos indicadores no estudo da geoquímica da matéria orgânica em ambientes aquáticos se justifica devido a diversas características observadas nesses ambientes, particularmente aqueles encontrados na zona de transição continente-oceano, tais como, diversidade de fontes de matéria orgânica, que inclui, além da produção interna, aportes terrestres/fluviais, marinhos e antrópicos; diferenças significativas na reatividade da matéria orgânica em função da sua origem; variabilidade espacial e temporal nas forçantes que influenciam a composição da matéria orgânica.⁵ Várias classes de compostos entre os lipídios são utilizadas como marcadores moleculares por fornecerem valiosas informações sobre a origem, o transporte, a alteração e a transformação da matéria orgânica. Os lipídios possuem uma maior preservação nos ambientes aquáticos do que as demais classes biogeoquímicas (DNA, carboidratos e proteínas),⁶ além de terem uma diversidade de estruturas moleculares, tornando possível a atribuição de compostos a organismos específicos.⁷

No presente trabalho, ácidos graxos, *n*-alcoóis e esteróis foram

determinados no material particulado em suspensão (MPS) do CELMM coletado num período de seca na região (mediana de 67 anos de precipitação no mês de fevereiro = 50 mm).⁸ O objetivo foi caracterizar as fontes e a distribuição da matéria orgânica no MPS em diferentes compartimentos do complexo (rios, lagoas e canais) para uma condição específica e comparar possíveis alterações em relação ao cenário já caracterizado para um período chuvoso.¹ Devido à sua configuração morfológica pouco usual em relação a outros sistemas estuarino-lagunares na costa brasileira – composto por dois corpos d'água perpendiculares à costa e interligados por um sistema de canais,⁹ aliado a características, tais como, grande heterogeneidade nas propriedades físicas, químicas e biológicas, dominância de fitoplâncton, altas taxas de metabolismo interno e presença de múltiplos impactos humanos, tais como urbanização e monocultura de cana-de-açúcar,¹⁰⁻¹³ o CELMM pode ser considerado como um sistema de referência para avaliar a eficiência de lipídios como indicadores geoquímicos em ambientes costeiros tropicais.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

O CELMM está localizado no estado de Alagoas, NE-Brasil (Figura 1S, material suplementar). O complexo cobre uma área (A) total de 79 km² e possui uma profundidade média ($Z_{\text{média}}$) de 2 m. É composto ao norte pela lagoa Mundaú (A = 24 km²; $Z_{\text{média}}$ = 1,7 m; profundidade máxima (Z_{max}) = 2,5 m) e ao sul pela lagoa Manguaba (A = 43 km²; $Z_{\text{média}}$ = 2,1 m; Z_{max} = 3,9 m) e dois canais revestidos por manguezais (A = 12 km²; $Z_{\text{média}}$ = 1,5 m; Z_{max} = 9 a 12 m), a partir dos quais ocorre a descarga das lagoas através de uma única saída para o mar. A bacia hidrográfica do complexo tem uma altitude máxima de 1000 m na sua cabeceira e uma área (Ab) de 7844 km², com 4126 e 3718 km² correspondendo às sub-bacias de Mundaú e Manguaba, respectivamente. A planície costeira é apoiada por um platô de 50 a 100 m de altura, definida como Formação Barreiras do Terciário com latossolos ricos em ferros.¹⁰

O clima da porção superior da bacia hidrográfica é semiárido com precipitação média anual de 800 mm, e na bacia inferior, o cli-

*e-mail: carreira@uerj.br

ma é tropical úmido, com uma precipitação de 1654 mm e estações diferenciadas: um verão seco (novembro a março) e um inverno úmido (maio a agosto). A descarga média anual de água doce para a lagoa de Mundaú, pelo rio Mundaú, é de $33,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e para lagoa de Manguaba, pelos rios Paraíba do Meio e Sumaúma, é de $17,6$ e $5,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. As marés são semi-diurnas e a amplitude média no CELMM é de 1,44 m. Os canais dissipam em média de 86 a 98% da energia de maré para as lagoas de Mundaú e Manguaba, respectivamente. O tempo de residência das águas em Mundaú é de 1 a 2 semanas e em Manguaba de 5 a 7 semanas.¹⁰ A temperatura média mensal máxima das lagoas é de 31°C na estação seca e 25°C na estação úmida. A lagoa Mundaú muda de condições meso-halinas para oligo-halinas entre as estações secas e úmidas, enquanto que a lagoa de Manguaba é amplamente oligo-halina e os sistemas de canais variam de oligo-halinos para poli-halinos.¹⁰

Nas últimas três décadas, o CELMM tem sofrido impactos antrópicos como urbanização, agricultura de cana-de-açúcar nos tabuleiros e a presença de algumas indústrias químicas, resultando em problemas de qualidade de água, eutrofização e contaminação local por alguns poluentes micro-orgânicos específicos.^{12,13} A lagoa Mundaú é a mais afetada pela urbanização, principalmente pela proximidade da cidade de Maceió (aproximadamente 800.000 habitantes), uma vez que as principais cidades Marechal Deodoro (30.000 habitantes) e Pilar (30.000 habitantes), localizadas próximas à lagoa Manguaba, possuem uma população bem menor. A população total da bacia de drenagem do CELMM é da ordem de 1.290.000 habitantes, segundo os dados mais recentes disponíveis.⁸ As monoculturas de cana-de-açúcar cobrem aproximadamente 30% das terras produtivas da bacia inferior.⁸ Os principais impactos da década de 80 na qualidade da água foram causados pela introdução do produto residual da cana-de-açúcar (vinhoto), rico em matéria orgânica incluindo a frutose, resultando em eventos de extremas demandas de oxigênio, afloramentos excessivos de cianobactérias e condições hipertróficas.¹¹⁻¹⁴ As práticas de gerenciamento dos últimos anos mitigaram a entrada direta dos efluentes de cana-de-açúcar, todavia, a lavagem difusa dos materiais de cana-de-açúcar da bacia hidrográfica ainda persiste na estação úmida.⁸

Coleta de amostras, medidas no campo e filtração

A coleta foi realizada em fevereiro de 2008, durante a estação seca na região. Foram definidas 21 amostras superficiais de água, distribuídas ao longo de transectos longitudinais das condições físico-químicas do CELMM, da seguinte forma (Figura 1S, material suplementar): lagoa Manguaba: 7 estações (524, 525, 530, 534, 539, 540 e 541); lagoa Mundaú: 4 estações (593, 595, 598 e 603); canais que conectam as duas lagoas: 5 estações (521, 523, 590, 591 e 592); rios na bacia de drenagem: 3 estações no rio Mundaú (542, 601 e 602) e 2 estações no rio Paraíba do Meio (543 e 544).

As amostras de água foram coletadas na superfície (< 1m de profundidade), utilizando-se garrafas de vidro de 4 L de capacidade. A coleta foi manual, sendo as garrafas inseridas fechadas na água e abertas somente após a sua imersão. Logo após a coleta foram feitas medições *in loco* de temperatura, condutividade/salinidade e fluorescência (clorofila-a), utilizando a sonda multiparâmetros YSI 6600D. A medida da fluorescência pela sonda foi calibrada em laboratório, por comparação com resultado obtido por um método espectrofotométrico.¹⁵ O MPS foi separado por filtração a vácuo no laboratório, dentro de um período máximo de 6 h após a coleta.¹⁵ Foram utilizados filtros de fibra de vidro, do tipo GF/F (0,7 μm de porosidade, 47 mm de diâmetro, marca Whatmann), previamente descontaminados em forno mufla a 450°C durante 8 h. O volume de água coletado em cada amostra (4 L) foi filtrado utilizando-se 5

filtros, sendo 4 deles usados para determinação de lipídios e o filtro adicional para determinação do total de MPS e composição elementar da matéria orgânica (carbono orgânico e nitrogênio total). Os filtros com MPS foram acondicionados em placas de Petri e congelados a -20°C para posterior análise.

Determinação de carbono orgânico no MPS

O carbono orgânico no MPS foi determinado a partir da combustão do material à temperatura de 1020°C sob atmosfera de oxigênio puro, sendo os gases gerados (CO_2 e N_2O) analisados por condutividade térmica no analisador elementar Carlo Erba NA 2100. Antes da análise, o carbonato presente nas amostras foi removido por adição de HCl 1 M e subsequente secagem a 40°C .¹⁶ As amostras coletadas em fevereiro/2008 foram analisadas no Instituto de Ecologia Tropical Marinha (ZMT), Bremen/Alemanha.

Determinação de lipídios

A determinação de lipídios seguiu procedimento descrito na literatura.¹⁷ Inicialmente, os filtros congelados foram liofilizados por 24 h no aparelho ModulyioD, da Thermo Scientific. A extração foi realizada em aparelhos Soxhlet, durante 24 h, utilizando 200 mL de mistura diclorometano:metanol (9:1, v/v). Cerca de $10,0 \mu\text{g}$ de androstanol (5α -androstan- 3β -ol), 1-nonadecanol e ésteres metílicos de ácido eicosanoico e ácido heneicosanoico foram adicionados antes da extração como padrões sub-rogados. Após redução de volume em TurboVap II®, o extrato bruto sofreu reação de saponificação (85°C por 2 h, em atmosfera inerte) com 3 mL de solução de KOH (1 M) em metanol aquoso. Os esteróis e *n*-alcoóis (fração neutra) foram recuperados do extrato saponificado com *n*-hexano (3 vezes) e o resíduo dessa extração foi acidificado (com gotas de HCl 6 M até pH = 2,0) para recuperação dos ácidos graxos (fração ácida). As duas frações isoladas foram tratadas com sulfato de sódio ativado (110 $^\circ\text{C}$ por 8 h) para retirada de traços de água dos extratos e, em seguida, estocados a -20°C até análise.

Antes da análise instrumental, a fração de esteróis e alcoóis foi derivatizada com bis-trimetilsilil-trifluoroacetamida (BSTFA), marca Sigma, a 80°C durante 1 h, e, em seguida, foram adicionados 100 ng de colestano (marca Sigma, 98% de pureza) como padrão interno para quantificação. Os ácidos graxos da fração ácida foram convertidos a ésteres metílicos através de reação com solução 3% de BF_3 em metanol por 2 h a 85°C , sendo adicionados 5000 ng do padrão interno tetracosano deuterado (marca Aldrich, 98% de pureza).

A quantificação de esteróis e alcoóis na fração neutra foi realizada através de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM da ThermoFinnigan, modelo Focus-DSQ). O volume de injeção foi de 1 μL (modo *splitless*). Foi usada uma coluna capilar HP-5MS (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de filme interno), He como gás de arraste (fluxo constante a $1,4 \text{ mL min}^{-1}$), e a seguinte programação de temperatura: 60°C inicial, rampa de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até 220°C , seguida por $2,0^\circ\text{C min}^{-1}$ até 280°C e $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 300°C , com isoterma final de 10 min. As temperaturas da linha de transferência e da fonte iônica foram de 310°C e 200°C , respectivamente. Modo de ionização foi por impacto de elétrons a 70 eV, enquanto que o modo de análise foi por monitoramento seletivo de íons (MSI; SIM = *Selected Ion Monitoring*). Para cada composto, foi utilizado um íon de quantificação e pelo menos mais dois íons para confirmação (Tabela 1). A quantificação de esteróis e *n*-alcoóis foi baseada na resposta relativa dos íons monitorados para o colestano (m/z 217) e utilizando-se curva de calibração na faixa entre 10 e 500 ng mL^{-1} para cada um dos padrões disponíveis (octadecanol, 5β -colestan- 3β -ol, colest-5-en- 3β -ol, 5α -colestan-

Tabela 1. Íons (*m/z*) utilizados para quantificação e confirmação de *n*-alcoóis e esteróis (como TMS-éter)

Grupo de compostos ou compostos individuais	Íon quantificação (<i>m/z</i>)	Íons confirmação (<i>m/z</i>)
<i>n</i> -alcoóis (C ₁₄ a C ₃₀)	103	75 e íon molecular de cada composto (271, 299, 327, 341, 355, 369, 383, 397, 411, 425, 439, 453, 467, 481, 495, 509, 523)
Fitol	103	75, 368
androstan-3β-ol	333	243, 258
5β-colestan-3β-ol (coprostanol)	370	215, 257, 355
colest-5,22E-dien-3β-ol	129	215, 357, 456
colest-5-en-3β-ol	129	329, 368, 458
5α-colestan-3β-ol	215	370, 445, 460
24-metilcolesta-5,22E-dien-3β-ol	129	380, 455, 470
24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol	129	386, 446, 475
24-metilcolest-5-en-3β-ol	129	367, 382, 472
24-metil-5α-colestan-3β-ol	215	459, 474
24-etilcolesta-5,22E-dien-3β-ol	129	255, 469, 484
24-etilcolest-5-en-3β-ol	129	396, 486
24-etil-5α-colestan-3β-ol	215	473, 488
4α,23,24-trimetil-5α-colest-22-en-3β-ol	388	298, 369

3β-ol, 24-metilcolest-5-en-3β-ol, 24-etilcolest-5,22-dien-3β-ol e 24-etilcolest-5-en-3β-ol; padrões marca Sigma, com pureza entre 95 e 99%). Demais compostos foram quantificados com base na resposta de íon de padrões com estrutura química semelhante e identificados através de espectros de massa disponíveis na literatura¹⁸ ou através de troca de informações com outros pesquisadores (Volkman, J. e Canuel, E.A., comunicação pessoal). Análises no modo em varredura (50-650 uma) foram realizadas com os padrões e em amostras selecionadas, a fim de confirmar os tempos de retenção e a identificação dos picos individuais, assim como a ocorrência de coeluições. O limite de detecção foi considerado equivalente ao primeiro ponto da curva de calibração (10 ng mL⁻¹). O mesmo valor numérico foi considerado como sendo o limite de quantificação. Foram analisados brancos de laboratório, que não indicaram contaminação introduzida durante a coleta e/ou análise das amostras.

A quantificação da fração ácida foi realizada através de cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC modelo HP 6890). O procedimento de injeção, a coluna capilar e o gás de arraste foram iguais aos descritos para a determinação por CG/EM (ver acima), mas com uma programação de temperatura diferente: início a 60 °C, rampa de 30 °C min⁻¹ até 110 °C, seguida por 3 °C min⁻¹ até 250 °C e depois 1 °C min⁻¹ até 300 °C, permanecendo 5 min nesta temperatura. A quantificação dos ácidos graxos foi realizada através de curva de calibração na faixa entre 100-10.000 ng mL⁻¹, preparada através de diluições sucessivas de solução padrão FAME37 (marca Supelco, com 99% de pureza), e usando fator de resposta relativo de cada pico em relação ao padrão interno (tetracosano deuterado, marca Aldrich com 98% de pureza). Amostras selecionadas foram analisadas por CG/EM (Thermo-Finnigan, modelo Focus-DSQ), nas mesmas condições analíticas da determinação por CG/DIC, para confirmar a identificação dos ácidos individuais e verificar a ocorrência de coeluições. O limite de detecção foi considerado como o primeiro ponto da curva de calibração, ou 100 ng mL⁻¹ para cada ácido graxo, sendo este o mesmo valor considerado como limite de quantificação.

Ao longo das determinações foram seguidos procedimentos de controle de qualidade das análises, através da realização de um branco de laboratório a cada batelada de 8 amostras (foram encontrados

traços de colesterol e de ácidos hexadecanoico e octadecanoico, cujos valores foram descontados das análises), avaliação da precisão analítica (< 20% para 4 réplicas de uma amostra de sedimento da lagoa) e do acompanhamento da recuperação dos padrões sub-rogados (76,1 ± 24,5% para 1-nonadecanol, 75,5 ± 18,2% para androstanol, 43,5 ± 14,3% para ácido eicosanoico e 41,7 ± 13,3 para ácido he-neicosanoico).

RESULTADOS

Salinidade, MPS, carbono orgânico particulado e clorofila-a

Os resultados de salinidade, MPS, carbono orgânico particulado (COP) e clorofila-a (Cl-a) são apresentados na Tabela 2. Praticamente todas as amostras fluviais (estações 542, 543, 544, 601, com exceção da estação 602) apresentaram salinidades próximas a zero. Já no canal entre as lagoas (estações 521, 523, 590, 591 e 592), a salinidade foi mais elevada (média de 30,6 ± 5,5). A salinidade média foi mais alta na lagoa Mundaú (salinidade = 13,2 ± 7,8), em comparação com a lagoa Manguaba (salinidade = 4,7 ± 2,6).

As concentrações médias de MPS foram relativamente semelhantes na lagoa Manguaba (11,5 ± 6,20 mg L⁻¹), nos canais (MPS = 10,0 ± 5,06 mg L⁻¹) e nos rios (MPS = 10,4 ± 1,86 mg L⁻¹), mas na lagoa Mundaú (MPS = 6,22 ± 5,70 mg L⁻¹) os valores foram relativamente menores.

As concentrações de COP, considerando todos os compartimentos do complexo, variaram de 0,04 a 5,33 mg L⁻¹. As maiores concentrações foram medidas na lagoa Manguaba (COP = 1,70 ± 1,97 mg L⁻¹), enquanto concentrações muito baixas foram medidas nos canais (COP = 0,26 ± 0,17 mg L⁻¹).

A distribuição das concentrações de Cl-a foi marcada por valores altos (entre 50,6 e 77,7 µg L⁻¹) na porção norte da lagoa Manguaba (estações 534, 539 e 540), além da estação 524, também em Manguaba. Concentrações intermediárias (Cl-a = 9,5 a 27,8 µg L⁻¹) foram medidas na lagoa Mundaú, enquanto as estações nos canais apresentaram valores baixos de Cl-a (média = 4,66 ± 1,08 µg L⁻¹), quando comparados com os outros compartimentos do complexo. Nos rios, houve grande variação nas concentrações

mente devido ao C_{16:0} (ácido hexadecanoico), seguido pelo MUFA (26,4 ± 11,0% do total), em função das altas concentrações do 16:1 (ácido hexadecenoico). O PUFA e o BRANCH tiveram participação semelhante, em torno de 10% do total, enquanto o LCFA contribuiu com apenas 4,6 ± 3,9% do total de ácidos.

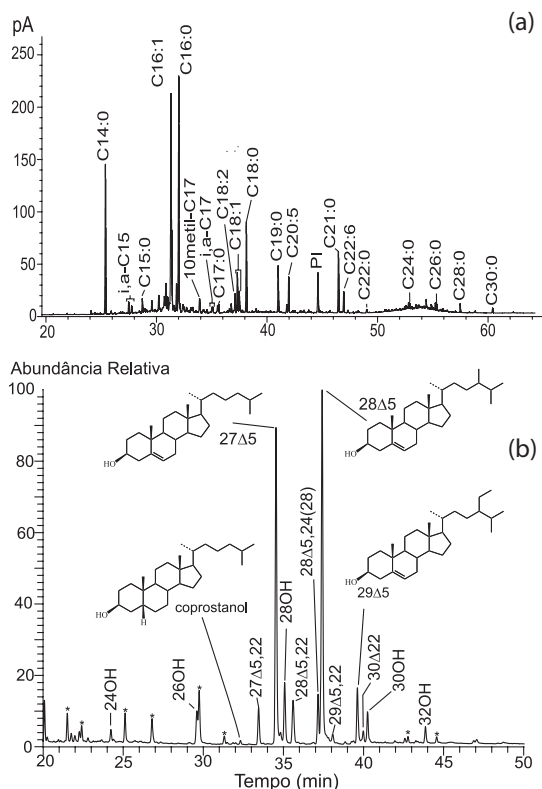


Figura 1. Exemplo de resultado (amostra 598, lagoa Mundaú) obtido para a composição de lipídios no MPS do CELMM: (a) cromatograma parcial (CG/DIC) para a fração de ácidos graxos, na faixa entre 14 e 30 átomos de carbono; (b) cromatograma parcial (CG/EM-MSI) da fração de alcoóis (24OH, 26OH, 28OH, 30OH, 32OH – compostos mais leves, entre 14 e 20 átomos, mais fitol, não são representados para facilitar visualização) e esteróis (representados por Δ^{bc} , ver Tabela 2), incluindo estruturas químicas de alguns compostos. Compostos não identificados marcados por asterisco (*)

Alcoóis lineares e fitol

Alcoóis lineares entre C₁₄ e C₃₂, além do fitol, foram identificados e quantificados (Figura 1). Os resultados de alcoóis e fitol são apresentados na Tabela 2, sendo que os compostos com cadeia ímpar de carbono estiveram próximos ou abaixo do limite de detecção na grande maioria das amostras. A concentração média para o total de alcoóis e fitol foi de 2,26 ± 1,12 $\mu\text{g L}^{-1}$, com os valores relativamente semelhantes entre os compartimentos, embora concentrações um pouco mais altas foram medidas nas estações localizadas nos canais. Houve grande predomínio de compostos de cadeia curta (SCOH; C₁₄-C₂₀), derivados da produção fitoplanctônica,⁷ que representaram 75,2 ± 25,6% do total de alcoóis. Já os compostos de cadeia longa (LCOH; C₂₂-C₃₂), produzidos por vegetais superiores,⁷ estiveram abaixo do limite de quantificação da metodologia em muitas estações, principalmente as localizadas nos canais, e representaram apenas 9,5 ± 18,2% do total de alcoóis.

Com relação às concentrações de fitol, nas lagoas Manguaba (0,40 ± 0,34 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Mundaú (0,39 ± 0,28 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram medidas concentrações semelhantes, seguidas pelos rios (0,22 ± 0,23 $\mu\text{g L}^{-1}$), e com os menores valores nos canais (0,07 ± 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Esteróis

Doze esteróis contendo entre 27 e 30 átomos de carbono foram identificados no material particulado em suspensão (Figura 1). A concentração média para o total de esteróis foi de 1,69 ± 1,78 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 2). As maiores concentrações de esteróis totais foram medidas nas lagoas (Manguaba = 2,83 ± 2,16 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Mundaú = 2,30 ± 2,15 $\mu\text{g L}^{-1}$), seguidas pelos rios (1,09 ± 0,73 $\mu\text{g L}^{-1}$) e alcançando os menores valores na região dos canais (0,36 ± 0,24 $\mu\text{g L}^{-1}$).

O colesterol (colest-5-en-3 β -ol; 27 Δ^5) foi o esteroil mais abundante no CELMM, representando 37,8 ± 12,1% do total. Este resultado é comum em ambientes aquáticos, devido à ocorrência ubíqua desse composto no fito e no zooplâncton.^{19,22} O segundo esteroil mais abundante foi o campesterol (24-metilcolest-5-en-3 β -ol; 28 Δ^5), com 15,2 ± 13,1% do total, mas com destaque para as estações 593, 595 e 598, na lagoa Mundaú, onde o 28 Δ^5 variou entre 32,2 a 51% do total de esteróis. O 28 Δ^5 é um esteroil normalmente associado a vegetais superiores,¹⁹ mas também é encontrado em diatomáceas.²³ Outro esteroil comum em diatomáceas é o 24-metilcolest-5,24(28)-dien-3 β -ol (28 $\Delta^{5,24(28)}$),^{7,23} mas no presente trabalho este esteroil representou apenas 6,9 ± 6,9% do total de esteróis. Este resultado representa uma mudança significativa ao observado em agosto/2006, quando o 28 $\Delta^{5,24(28)}$ chegou a representar até 48% do total de esteróis na lagoa Mundaú.¹ O dinosterol (4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22-en-3 β -ol; 30 Δ^{22}) contribuiu com apenas 1,63 ± 1,81% do total de esteróis, sendo que em muitas estações, principalmente nos rios, ficou abaixo do limite de quantificação, o que indica que os dinoflagelados não foram um grupo importante na estrutura fitoplanctônica do CELMM.^{7,17,24}

Além do campesterol, como citado acima, outros esteróis associados com o aporte de matéria orgânica derivada de plantas superiores são o estigmasterol (24-etilcolest-5,22E-dien-3 β -ol; 29 $\Delta^{5,22}$) e o sitosterol (24-etilcolest-5-en-3 β -ol (29 Δ^5),^{19,25} embora esses compostos não sejam marcadores inequívocos, uma vez que também são encontrados no fitoplâncton.^{7,23} No CELMM, o 29 $\Delta^{5,22}$ (13,1 ± 10,7% do total) e o 29 Δ^5 (12,3 ± 8,4% do total) foram relativamente abundantes, com contribuições mais significativas (> 20%) na maioria das amostras do rio Paraíba do Meio (estações 542, 543 e 544), mas o mesmo não foi observado nas estações 601 e 602, no rio Mundaú.

O coprostanol (5 β -colest-3 β -ol), esteroil indicador de contaminação fecal,²⁶ contribuiu apenas com 3,44 ± 4,08% do total de esteróis (Tabela 2).

Por fim, os esteróis saturados 5 α -colest-3 β -ol (27 Δ^0), 24-metil-5 α -colest-3 β -ol (28 Δ^0) e 24-etil-5 α -colest-3 β -ol (29 Δ^0), geralmente produtos de degradação bacteriana de homólogos insaturados (respectivamente, 27 Δ^5 , 28 Δ^5 e 29 Δ^5),²⁷ foram encontrados em baixas concentrações, não representando, na média, mais do que 2% do total de esteróis. A razão entre esteróis saturados e homólogos insaturados foi inferior a 0,1 para quase a totalidade das amostras, indicando que não há transformação diagenética significativa de esteróis no material particulado em suspensão no CELMM.^{22,28}

DISCUSSÃO

Caracterização hidrológica e composição orgânica do material particulado

A amostragem de fevereiro/2008, realizada no período seco, mostrou a alta dependência das condições hidrológicas do CELMM ao regime de chuvas, confirmando resultados anteriores.¹⁰ A salinidade apresentou gradiente decrescente bem marcado entre os compartimentos do CELMM. O aporte reduzido de água doce durante o período seco permitiu a maior influência marinha no complexo, particularmente nos canais (salinidade = 30,6 ± 5,5) e estendendo-se

até a lagoa Mundaú (salinidade = $21,6 \pm 5,1$), mas também com influência na lagoa Manguaba (salinidade = $4,7 \pm 2,6$). Em comparação com o período chuvoso, de agosto/2006, a salinidade no CELMM foi bem inferior (Mundaú = $2,57 \pm 2,66$; Manguaba = $0,15 \pm 0,03$ e canais = $11,2 \pm 5,60$).¹

O menor aporte de água da bacia de drenagem, aliado à presença mais significativa de água do mar no CELMM, levou à diminuição nas concentrações de MPS. De forma geral, as concentrações de MPS em fevereiro de 2008 foram quase três vezes inferiores à média de $34,2 \pm 8,68 \text{ mg L}^{-1}$ medida na campanha de agosto/2006.¹ Da mesma forma, a concentração média de COP, para todos os compartimentos, foi muito inferior na campanha de fevereiro/2008 ($9,9 \pm 5,1 \text{ mg L}^{-1}$) em comparação com agosto/2006 ($34,2 \pm 8,7 \text{ mg L}^{-1}$).¹ Por outro lado, o percentual de COP no material particulado na coleta de fevereiro/2008 foi de $6,59 \pm 6,02\%$ do MPS, sendo que na lagoa Manguaba esse percentual ficou entre 15 e 18% nas estações 540 e 541, localizadas ao norte dessa lagoa. Esses valores são bem superiores aos medidos na coleta de agosto/2006 (COP = $3,81 \pm 2,39\%$ do MPS),¹ ou seja, em fevereiro/2008, mesmo em menores concentrações, o carbono orgânico representou uma fração mais significativa do material particulado em suspensão, possivelmente devido à menor entrada de material inorgânico carregado pela drenagem continental.

Em relação à clorofila-a, de acordo com a classificação do estado trófico descrita por Golterman e Oude,²⁹ as duas lagoas apresentaram, na média, condições mesotróficas na campanha de fevereiro/2008. Este quadro diferiu do observado em agosto/2006, quando nas duas lagoas foram observadas condições eutróficas e nos canais de ligação entre as lagoas as concentrações de Cl-a foram uma ordem de grandeza superior à encontrada no presente trabalho.¹

Avaliação das contribuições relativas das diferentes fontes de matéria orgânica

As concentrações de alcoóis e esteróis na campanha de fevereiro/2008, assim como observado para os parâmetros acessórios (MPS, COP e clorofila-a, ver discussão anterior), foram cerca de uma ordem de grandeza inferiores às encontradas em agosto/2006 (nesta coleta não foram quantificados os ácidos graxos).¹ Essa mudança sugere que, durante o período seco (fevereiro/2008), a presença mais significativa de águas marinhas no CELMM e a menor influência da drenagem continental causaram uma diminuição na produção autóctona e na importação por fontes alóctonas de lipídios.

As contribuições relativas de fontes autóctonas e alóctonas de matéria orgânica podem ser avaliadas pelo agrupamento de compostos de origens distintas entre os lipídios analisados (ácidos graxos, alcoóis e esteróis). Neste sentido, no presente trabalho os marcadores foram agrupados da seguinte forma:^{21,30} zooplâncton: soma do esteroil $27\Delta^5$ e dos ácidos $C_{18:1}$ e $C_{22:6}$; produtores primários: soma dos esteróis $27\Delta^{5,22}$, $28\Delta^5$, $28\Delta^{5,22}$, $28\Delta^{5,24(28)}$, $30\Delta^{22}$, dos ácidos $C_{16:1}$ e $C_{20:5}$ e fitol; vegetação terrestre: soma de ácidos de cadeia longa (LCFA) e alcoóis de cadeia longa (LCOH); bactérias: soma dos ácidos ramificados (iso e anteiso C_{15} , C_{17} e 10-metil- C_{17}). Nesse agrupamento, o $28\Delta^5$, apesar de também ser produzido por vegetação terrestre,⁷ foi considerado como derivado de produtores primários, uma vez que foi um esteroil abundante no CELMM e o mesmo não foi observado para outros marcadores mais específicos de matéria orgânica de origem terrestre, como os ácidos e alcoóis de cadeia longa. Além disto, os dados de sedimento também apontam para uma origem autóctona do $28\Delta^5$ na região estudada.³

O agrupamento dos lipídios marcadores mostra que há amplo predomínio de matéria orgânica autóctona (zooplâncton e fitoplâncton) sobre aportes alóctonos (vegetação terrestre) em todo o CELMM, mas com grande variabilidade na distribuição quantitativa

entre as estações (Figura 2). As maiores concentrações de lipídios autóctonos foram encontradas nas estações 539 e 540, localizadas na porção norte da lagoa Manguaba, e na estação 598, na lagoa Mundaú. Se por um lado esse resultado indica acentuada atividade planctônica nessas regiões, as composições de esteróis e ácidos são diferentes entre as duas lagoas. Nas estações 539 e 540, o esteroil $28\Delta^{5,24(28)}$ foi o mais abundante, mas com contribuições também significativas de $28\Delta^5$, $29\Delta^{5,22}$ e $29\Delta^5$ (Tabela 2). Esses três esteróis também podem ser derivados de fitoplâncton de água doce.¹⁷ Na estação 598, o $28\Delta^5$ foi o principal esteroil, mas as concentrações de $29\Delta^{5,22}$ e $29\Delta^5$ foram baixas (Tabela 2). Considerando a salinidade de 16,8 na estação 598, o $28\Delta^5$ foi produzido por fitoplâncton de água salobra, possivelmente diatomáceas.²³ Já a razão entre ácidos monoinsaturados $C_{16:1}/C_{18:1}$ variou entre 1,1 e 3,1 nas estações 539 e 540 e foi de 6,6 na estação 598. A maior contribuição de $C_{16:1}$ na estação 598 também sugere a presença de diatomáceas nessa estação.²¹ Essas diferenças entre as lagoas sugeridas pelos lipídios são consistentes com dados sobre a estrutura fitoplânctônica do CELMM, que mostrou a presença, tanto em períodos secos como chuvosos, de cianofíceas em Manguaba e diatomáceas em Mundaú.¹³

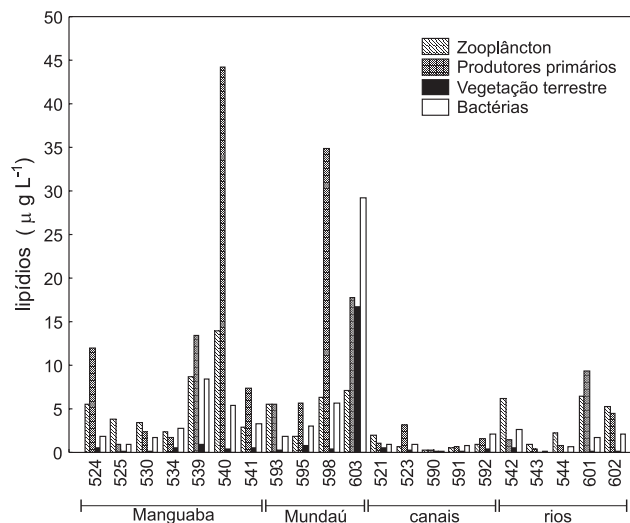


Figura 2. Agrupamento de lipídios segundo fontes específicas: zooplâncton: soma do esteroil $27\Delta^5$ e dos ácidos $C_{18:1}$ e $C_{22:6}$; produtores primários: soma dos esteróis $27\Delta^{5,22}$, $28\Delta^5$, $28\Delta^{5,22}$, $28\Delta^{5,24(28)}$, $30\Delta^{22}$ e dos ácidos $C_{16:1}$ e $C_{20:5}$ e fitol; vegetação terrestre: soma de ácidos de cadeia longa (LCFA) e alcoóis de cadeia longa (LCOH); bactérias: soma dos ácidos ramificados (iso e anteiso C_{15} , C_{17} e 10-metil- C_{17})

A estação 603 foi a única que apresentou contribuição significativa de vegetação terrestre e de bactérias (Figura 2), embora outras estações próximas (601 e 602, Figura 1) não tenham acompanhado essa tendência. Assim, é possível que na estação 603 tenha sido coletado, de forma isolada, algum fragmento de vegetação terrestre, mas que não caracteriza um aporte significativo desta fonte para a lagoa Mundaú. É interessante notar que nas estações fluviais (542, 543, 544, 601 e 603) também não houve contribuição de vegetação terrestre e, pelo contrário, a contribuição de lipídios autóctonos foi mais importante. Esse quadro difere do observado no período chuvoso,¹ sugerindo que com a menor drenagem continental no período seco houve maior produção fitoplânctônica nos rios.

Contaminação por esgotos domésticos

A entrada de esgoto para o CELMM foi traçada pela distribuição de coprostanol (Figura 3). As concentrações de coprostanol para as

amostras de fevereiro/2008 foram uma ordem de grandeza inferiores às medidas no período chuvoso,¹ o que mostra que a menor drenagem continental reduziu drasticamente a contaminação fecal no CELMM. É particularmente significativo o efeito da entrada de água marinha na lagoa Mundaú, que reduziu drasticamente o nível de contaminação fecal dessa lagoa em comparação com os dados do período chuvoso, fazendo com que as concentrações de coprostanol fossem muito próximas ou abaixo do limite de detecção da metodologia. Na coleta no período seco, apenas em algumas estações fluviais (544, 601 e 602) e na estação 524, diretamente influenciada pelo aporte do rio Sumaúma (Figura 1S, material suplementar), foram encontradas concentrações de coprostanol um pouco mais elevadas, mostrando que os rios são um dos principais responsáveis, mesmo em menor escala, pela entrada de esgoto no CELMM. Em termos percentuais, destaca-se também a estação 592, onde o coprostanol representou 14,01% dos esteróis totais, mostrando o aporte local de esgoto na região dos canais.

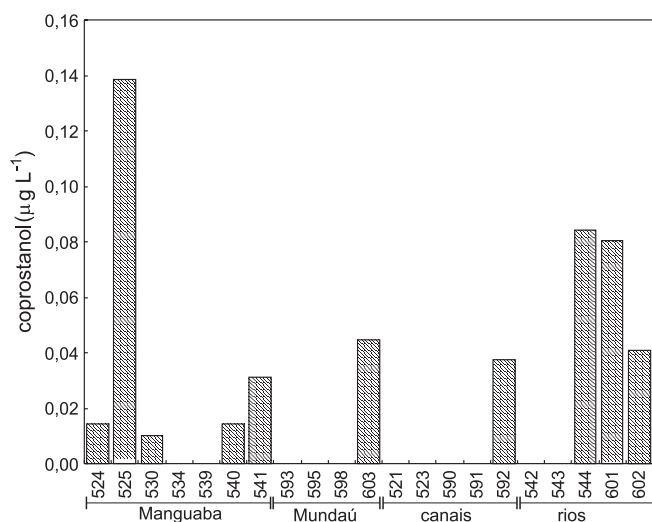


Figura 3. Distribuição da concentração de coprostanol ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas estações do CELMM. Amostras sem dados apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação ($0,01 \mu\text{g L}^{-1}$)

CONCLUSÕES

Os resultados encontrados revelaram que a distribuição qualitativa e quantitativa da matéria orgânica no CELMM é altamente influenciada pelas condições hidrológicas da região. A menor descarga de água doce oriunda da bacia de drenagem possibilitou a maior penetração de água do mar no complexo, principalmente em Mundaú, causando diluição significativa nas concentrações da matéria orgânica particulada, quando comparadas com o cenário observado durante o período chuvoso.¹ A presença de alcoóis de cadeia curta e de fitol, de esteróis colest-5-en-3 β -ol, 24-metilcolest-5-en-3 β -ol, 24-metilcolest-5,24(28)-dien-3 β -ol e do grupo de ácidos graxos monoinsaturados indicou que a produção primária pelo fitoplâncton autóctono foi a principal fonte de matéria orgânica do CELMM, sendo registrada na porção norte da lagoa Manguaba e na porção central da lagoa Mundaú a possível ocorrência de afloramentos excessivos de algas. A diminuição acentuada do aporte de fontes alóctonas (em comparação com o período chuvoso) foi outra alteração observada, possivelmente devido ao menor aporte de matéria orgânica derivada da drenagem continental. Da mesma forma, foi também encontrado que no período seco a contaminação por esgotos domésticos diminuiu significativamente em relação ao período chuvoso, principalmente na lagoa Mundaú, em função da diluição pela água do mar e menor drenagem urbana de águas pluviais. Portanto, os

marcadores moleculares permitiram elucidar as fontes e a distribuição espacial da matéria orgânica numa região costeira tropical complexa e dinâmica, confirmando que essa abordagem pode ser uma ferramenta útil na caracterização ecológica de outros sistemas semelhantes na costa brasileira.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Como material suplementar (disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF) é apresentado o mapa com as estações de coleta no CELMM (Figura 1S).

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado pelo Projeto POLCAMAR (CNPq-MCT-BMBF, Brasil-Alemanha Proc. Nr. 590002-2005-8). Os autores agradecem ao P. R. P. Medeiros do LABMAR-UFAL, por prover a infraestrutura para o processamento das amostras no laboratório e pelo apoio durante a coleta, e também a G. Spöerl pelas determinações de carbono orgânico particulado. Os comentários e sugestões de dois revisores anônimos e da editora associada (Dra. Debora Azevedo) contribuíram de forma significativa para melhorar o artigo.

REFERÊNCIAS

- Costa, T. L. F.; Araujo, M. P.; Knoppers, B. A.; Carreira, R. S.; *Aquat. Geochem.* (2010), doi:10.1007/s10498-010-9104-1.
- Ribeiro, M. A. T. S. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2008; Nazário, M. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2008; Alves, M. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2010.
- Araujo, M. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- Saliot, A.; *Oceanis* **1994**, *20*, 1.
- Bianchi, T. S.; Canuel, E. A.; *Org. Geochem.* **2001**, *32*, 451.
- Wakeham, S. G.; Lee, C.; Hedges, J. I.; Hernes, P. J.; Peterson, M. L.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 5363.
- Volkman, J. K. Em *Handbook of Environmental Chemistry: Reactions and Processes 2 (N)*; Volkman, J. K., ed.; Springer: Berlin, 2006, vol. 2, cap. 2.
- Plano de Ação e manejo integrado do complex estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba, Alagoas*; Agência Nacional de Águas: Brasília, 2006.
- Knoppers, B. Em *Coastal lagoon processes*; Kjerfve, B., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1994.
- Oliveira, A. M.; Kjerfve, B.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **1993**, *37*, 575.
- Souza, W. F. L.; Machado, E. C.; Knoppers, B. A. Em *Estuarine systems of the Latin American region (Regional Workshop V) and estuarine systems of the Arctic region: carbon, nitrogen and phosphorus fluxes - LOICZ Reports and Studies n.23.*; Camacho-Ibar, V.; Dupra, V.; Wulff, F.; Smith, S.V.; Marshall Crossland, J. I.; Crossland, C. J., eds.; LOICZ: Texel, 2002, cap. 5.
- Magalhães, E. M. M.; Koenig, M. L.; Sant'Anna, C. L.; *Hoehnea* **2004**, *31*, 73.
- Melo-Magalhães, E. M.; Medeiros, P. R. P.; Lira, M. C. A.; Koenig, M. L.; Moura, A. N.; *Braz. J. Biology* **2009**, *69*, 271.
- Medeiros, P. R. P.; *Boletim Estudos e Ciências* **1996**, *9*, 217.
- Strickland, J. D. H.; Parsons, T. R.; *A practical handbook of seawater analysis*, 2nd ed., Fisheries Research Board of Canada: Ottawa, 1972.
- Jennerjahn, T. C.; Ittekkot, V.; Klöpffer, S.; Adi, S.; Purvo Nugroho, S.; Sudiana, N.; Yusmal, A.; Prihartanto; Gaye-Haake, B.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2004**, *60*, 503.

17. Countway, R. E.; Canuel, E. A.; Dickhut, R. M.; *Org. Geochem.* **2007**, *38*, 365.
18. Kamal-Eldin, A.; Määttä, K.; Toivo, J.; Lampi, A.-M.; Piironen, V.; *Lipids* **1998**, *33*, 1073.
19. Volkman, J. K.; *Org. Geochem.* **1986**, *9*, 83.
20. Wakeham, S. G.; Canuel, E. A.; *Org. Geochem.* **1990**, *16*, 703; Belicka, L. L.; Macdonald, R. W.; Yunker, M. B.; Harvey, H. R.; *Mar. Chem.* **2004**, *86*, 65; Tolosa, I.; de Mora, S.; Sheikholeslami, M. R.; Villeneuve, J.-P.; Bartocci, J.; Cattini, C.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *48*, 44.
21. Yoshinaga, M. Y.; Sumida, P. Y. G.; Wakeham, S. G.; *Org. Geochem.* **2008**, *39*, 1385.
22. Canuel, E. A.; Martens, C. S.; *Org. Geochem.* **1993**, *20*, 563.
23. Rampen, S. W.; Abbas, B. A.; Schouten, S.; Damste, J. S. S.; *Limnol. Oceanog.* **2010**, *55*, 91.
24. Mejanelle, L.; Laureillard, J.; *Mar. Chem.* **2008**, *108*, 59.
25. Volkman, J. K.; Barret, S. M.; Blackburn, S. I.; Mansour, M. P.; Sikes, E. L.; Gelin, F.; *Org. Geochem.* **1998**, *29*, 1163.
26. Takada, H.; Eganhouse, R. P. Em *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*; Meyers, R.A., ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1998, cap. 8; Takada, H.; Satoh, F.; Bothner, M. H.; Tripp, B. W.; Johnson, C. G.; Farrington, J. W. Em *Molecular markers in environmental geochemistry*; Eganhouse, R. P., ed.; American Chemical Society: Washington, 1997, cap. 12.
27. Wakeham, S. G.; Canuel, E. A. Em ref 7. cap. 6.
28. Sun, M.-Y.; Wakeham, S. G.; *J. Mar. Res.* **1999**, *57*, 357.
29. Golterman, H. L.; Oude, N. T. Em *The Handbook of Environmental Chemistry*; Hutzinger, O., ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1991, cap 7.
30. Canuel, E. A.; Zimmerman, A. R.; *Estuaries* **1999**, *22*, 980.

LIPÍDIOS COMO INDICADORES DE FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA EM UM COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR TROPICAL (MUNDAÚ-MANGUABA, AL)

Talitha L. F. Costa, Michelle P. Araujo e Renato S. Carreira*

Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. R. São Francisco Xavier, 524, 20550-013 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Bastiaan A. Knoppers

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-141 Niterói- RJ, Brasil

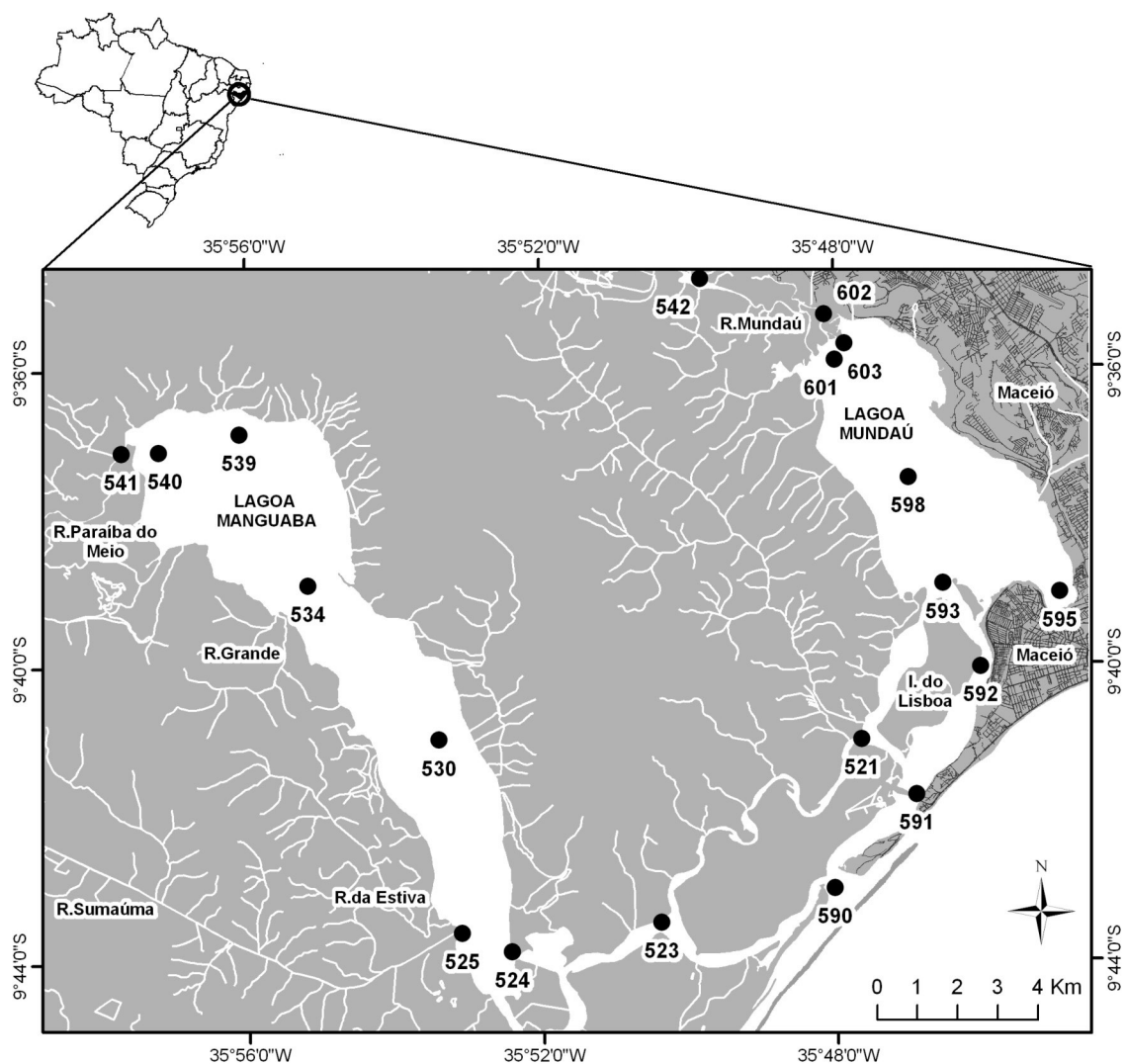


Figura 1S. Estações de amostragem no CELMM em fevereiro de 2008, com indicação da cidade de Maceió. As estações 544 (rio Mundaú), 543 (rio Paraíba do Meio) e 525 (rio Sumaúma) estão localizadas fora da área plotada no mapa

*e-mail: carreira@uerj.br