

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO DE QUÍMICA
MESTRADO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA AMBIENTAL**

MARIA ANTÔNIA TINOCO SANTOS BRANCO RIBEIRO

**DETERMINAÇÃO DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR
ATRAVÉS DE MARCADORES MOLECULARES LIPÍDICOS (ÁLCOOIS
LINEARES E ESTERÓIS) NO SISTEMA LAGUNAR MUNDAÚ-MANGUABA - AL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

ORIENTADOR: PROF. DR. BASTIAAN ADRIAAN KNOPPERS (UFF)

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. RENATO SILVA CARREIRA (UERJ)

NITERÓI

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

R 484 Ribeiro, Maria Antônia Tinoco Santos Branco.

Determinação da origem da matéria orgânica sedimentar através de marcadores moleculares lipídeos (alcoóis lineares e esteróis) no sistema lacunar Mundaú- Manguaba –AL./ Maria Antônia Tinoco Santos Branco. – Niterói: [s.n.], 2008.

97 f. : il. 30 cm.

Dissertação (mestrado -Geoquímica ambiental)
Universidades Federal Fluminense, 2008. Orientador: Prof. Dr. Bastiaan Adriaan Knoppers. Co-orientador: Prof. Dr. Renato Silva Carreira.

1. Mundaú Manguaba. 2. Marcadores Moleculares. 3. Alcoóis Lineares. 4. Esteróis. 5. Produção Intelectual. I. Título

CDD: 551.48

À minha família, aos meus amigos e ao meu amor, Patrice; essenciais à minha existência.

Agradecimentos

Antes de mais nada quero deixar claro que a ordem com que as pessoas apareceram nos agradecimentos não influencia no grau de ajuda ou gratidão por minha parte para com elas. De qualquer forma, dividirei os agradecimentos em duas partes, começando pelas ajudas profissionais e passando ao apoio emocional no final, embora em muitos casos essa distinção tenha sido difícil.

A primeira pessoa a quem eu devo agradecer, sem dúvida, é ao meu orientador Bastiaan Knoppers. Não apenas por ter contribuído diretamente para grande parte do meu engrandecimento e integridade profissional e ética desde 2003, como também pela sua disposição em me ajudar com todos os problemas que eu tive ao longo desses anos no que diz respeito ao meu futuro profissional.

Sei que tive muita sorte quanto aos meus orientadores, sem os quais este trabalho não teria sido tão proveitoso e eficiente. O perfil de um completou perfeitamente o do outro, e de ambos eu tentei extrair o máximo para aplicar da melhor forma na dissertação. Um, dinossauro amante de técnicas clássicas, dotado de uma capacidade absurda de síntese sobre o diagnóstico de qualquer ambiente, sob qualquer parâmetro, misto com o outro, com as mesmas características “ambientais” que o outro (Renato Carreira), no entanto mais dinâmico e sagaz, adepto de todas as novas tecnologias, da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa até softwares de banco de dados, de bibliografia e de plotagem de mapas. Portanto, agradeço imensamente a essas duas pessoas vitais à realização desta dissertação.

O apoio laboratorial de campo e processamento das amostras foi fornecido pelo Laboratório Integrado de Ciências do Mar e naturais – LABMAR – UFAL. As análises dos parâmetros teor de água, granulometria e teor de matéria orgânica e carbonatos foram realizadas nos laboratórios do Programa de Geoquímica da UFF, e as análises de C, N, álcoois lineares e esteróis foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha – LAGOM, na UERJ. Todas as instituições mencionadas são vinculadas ao projeto de pesquisa POLCAMAR, uma cooperação científica internacional Brasil-Alemanha. O suporte financeiro do projeto foi concedido pela cooperação internacional brasilRFA MCT/CNPq-BMBF, área Ciências do Mar, Proc. No 590002/2005-8.

Durante o campo, o apoio de todo o pessoal do Labmar da UFAL foi essencial, orientados pelo professor Paulo Petter Medeiros.

O processamento preliminar das amostras não teria se tornado possível sem a ajuda das minhas colegas de mestrado Mariana Nazário e Fernanda Savergnini,

também companheiras de projeto e da primeira etapa do mestrado. Além delas, agradeço a Viviane Ka Ma pela análise granulométrica, e a amiga Nilva Brandini, sempre disposta a ajudar.

O procedimento analítico crucial nesta tese, repleto de etapas exaustivamente detalhadas, teria sido impossível sem a ajuda do pessoal do LAGOM, contribuindo inclusive nos momentos de desespero: Michelle Araújo e Talitha Lopes (dupla dinâmica), Osni Cardoso e Gustavo Azevedo (“meus estagiários”), Nafisa Rizzini, Élide Silva, o técnico Luís Carlos (Bife), a doutoranda da PUC Aída Baeta e especialmente à grande amiga Adriana Cavalcanti, simplesmente fundamental no desenvolvimento desse trabalho.

As dúvidas quando às correções dos resultados não teriam sido sanadas sem a ajuda do Arthur Scofield (Scotch), Cássia e Aída Baeta, todos da PUC. Agradeço pela paciência nas explicações.

Quanto ao apoio emocional, devo agradecer a uma infinidade de pessoas por pacientemente me ouvir e apoiar, nunca duvidando quanto a concretização deste estudo. São eles: toda a minha família, especialmente à minha irmã Natália por insistentemente me alimentar e manter as condições próprias na nossa casa durante a fase da escrita; todos os meus amigos, e amigos de amigos, que sempre buscaram me proporcionar momentos de lazer para suavizar o meu stress, desde simples telefonemas até churrascos, barzinhos e boates (Júlia, Eduarda, Camilinha, Dudu, Tomás, Cagol, Tiagão, Tati, Joãozinho, Rafa, Renato, etc). Em especial devo agradecer ao meu namorado Patrice Ponchant, por ajudar desde a pesagem e extração dos sedimentos até durante todas as crises emocionais e existenciais, dedicando sempre muito amor e me motivando sempre ao longo desses anos.

O mundo é um paradoxo: a natureza sempre tende a atingir um equilíbrio, sendo que ao mesmo tempo tudo caminha para o caos. (observação pessoal)

RESUMO

O sistema estuarino-lagunar Mundaú Manguaba é um ecossistema costeiro tropical raso, localizado nas margens da cidade de Maceió, nordeste do Brasil, que sofre impactos antropogênicos provenientes principalmente da urbanização e ocupação de suas margens, do cultivo extensivo da cana-de-açúcar e do despejo de esgoto sanitário e rejeitos industriais, que fertilizam suas águas. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a origem e o comportamento da matéria orgânica sedimentar do sistema, e, em última instância, o seu grau de contaminação fecal. Para tal, foram quantificados marcadores moleculares orgânicos (álcoois lineares e esteróis) por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM), juntamente com diversos parâmetros físico-químicos e orgânicos do sedimento (granulometria, teor de matéria orgânica, C, N, entre outros) em amostras coletadas ao longo do eixo longitudinal das lagoas Mundaú e Manguaba, das fontes fluviais (rios Mundaú, Sumaúma e Paraíba do Meio), em uma amostra de solo e nos canais de ligação com o mar. A distribuição dos compostos analisados mostrou que a matéria orgânica sedimentar das lagoas tem origem essencialmente da sua própria produção primária fitoplantônica. Nas fontes fluviais e próximo a suas desembocaduras há uma influência da matéria orgânica terrígena, acarretando em uma mistura entre a matéria orgânica autóctone e alóctone. Os álcoois lineares de cadeia longa se mostraram ferramentas eficientes para avaliar a influência terrestre, o que não pode ser afirmado para os esteróis. Estes últimos foram mais eficazes para determinar o grau de contribuição da matéria orgânica fecal, que foi considerável próximo à cidade de Maceió (4,4 µg de coprostanol por grama de sedimento seco), e suas razões (estanol/estanol) puderam evidenciar as transformações diagenéticas da matéria orgânica, especialmente a autóctone. A região dos canais apresentou teores insignificantes para todos os marcadores moleculares, provavelmente em função de sua maior hidrodinâmica que favorece a predominância de material mais grosso (areias), em detrimento da deposição de finos, ao qual geralmente a matéria orgânica está preferencialmente associada.

Palavras-chave: Mundaú Manguaba; marcadores moleculares; álcoois lineares; esteróis.

ABSTRACT

Mundaú- Manguaba is a tropical, shallow coastal lagoon system, located at Maceió, the capital of Alagoas, northeast Brazil. This ecosystem suffers anthropogenic impacts originating mainly from urbanization and occupation of its margins, the extensive sugar-cane monoculture and the disposal of sludge and industrial waste, which fertilize its waters. The aim of this study is to evaluate the origin and the behaviour of the sedimentary organic matter, and also its degree of faecal contamination. Organic molecular markers (fatty alcohols and sterols), together with physical and organic bulk parameters (grain size, organic matter, C, N, and others) were quantified on sediment samples of the Mundaú and Manguaba lagoons, its fluvial sources (Mundaú, Sumaúma and Paraíba do Meio Rivers), a soil sample and on the channels connecting to the sea. The distribution of those compounds showed that the sedimentary organic matter of the lagoons originates essentially from its phytoplankton primary production. Fluvial sources and river mouths are both influenced by terrigenous materials, with a mix of autochthonous and allochthonous organic compounds. The long chain fatty alcohols served as efficient tools to evaluate the terrestrial influence. In contrast, the sterols were more efficient to determine the amount of faecal contribution close to Maceió's waste disposal, with coprostanol attaining 4,4 µg/g of dry weight. Moreover, stanol/sterol ratios evidenced the early diagenesis of organic materials, specially those of autochthonous origin. The channel system presented low organic matter contents devoid of significant concentrations of the molecular markers, due to stronger advective exchange within the channels, favouring the predominance of sandy materials, rather than fine grained sediments, the last generally are associated to organic matter.

Keywords: Mundaú Manguaba; molecular markers; fatty alcohol; sterol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2.1. OS SISTEMAS AQUÁTICOS COSTEIROS	3
2.2. A COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR.....	4
2.3. OS MARCADORES MOLECULARES	5
2.3.1. Álcoois lineares	6
3. ÁREA DE ESTUDO	15
3.1. DESCRIÇÃO DAS CONDIÇÕES GERAIS	15
3.2. IMPACTOS AMBIENTAIS SOBRE O SISTEMA AQUÁTICO.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM.....	21
4.2. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS PÓS-CAMPO	25
4.3. PROCEDIMENTO LABORATORIAL DESENVOLVIDO NO LAGOM – LABORATÓRIO DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA MARINHA (UERJ).....	26
4.3.1. Determinação do Carbono Orgânico e Nitrogênio total	26
4.3.2. Determinação de álcoois lineares e esteróis	28
5. RESULTADOS	39
5.1. PARÂMETROS QUE DESCREVEM AS CONDIÇÕES DE CONTORNO DO AMBIENTE	39
5.1.1. Parâmetros da coluna d`água	39
5.1.2. Parâmetros físicos e orgânicos do sedimento	42
5.2. OS MARCADORES MOLECULARES LIPÍDICOS.....	45
5.2.1. Resultados dos álcoois lineares e do fitol	45
5.2.2. Resultados dos esteróis	47
6. DISCUSSÃO	50
6.1. OS INDICADORES DAS FONTES NATURAIS DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	50
6.1.1. Discussão dos parâmetros que descrevem as condições de contorno do sistema	51
6.1.2. A composição elementar da matéria orgânica	52
6.1.4. Os álcoois lineares de cadeia curta e longa, e o fitol	54
6.1.5. Os esteróis indicadores de fontes alóctones e autóctones	56
6.1.6. Correlação estatística dos resultados de álcoois lineares e esteróis	60
6.2. ESTERÓIS INDICADORES DE MATÉRIA ORGÂNICA FECAL E SEU ESTADO DE DEGRADAÇÃO	63

6.3. TRANSFORMAÇÕES DIAGENÉTICAS RECENTES DOS ESTERÓIS	69
6.4. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA POR COMPONENTES PRINCIPAIS (APC)	71
7. CONCLUSÃO	75
8. REFERÊNCIAS.....	77
ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da clorofila <i>a</i> , mostrando a cadeia fitilica, formadora do fitol, em sua estrutura. Fonte: (CHIKARAISHI <i>et al.</i> , 2007)	8
Figura 2: Estrutura química do álcool com 14 átomos de Carbono na cadeia.	8
Figura 3: Estrutura básica de um esteroide. Fonte: Steraloids (2006)	12
Figura 4: Estruturas químicas dos esteróides insaturados quantificados neste estudo.	13
Figura 5: Estruturas químicas dos esteróides insaturados quantificados neste estudo.	14
Figura 6: Localização da área de estudo no contexto nacional. Fonte: EMBRAPA (2008).	15
Figura 7: Bacias contribuintes ao CELMM. Fonte: (ANA, 2006).	18
Figura 8: Mapa ambiental do CELMM. Áreas em branco: cultivo da cana. Áreas em roxo: cidades, sedes municipais, arruamentos. Áreas em verde: Mata Atlântica ou manguezais; áreas em vermelho: brejos. Fonte: (ANA, 2006)	19
Figura 9: Estações (n=31) de medições <i>In Situ</i> de parâmetros físico-químicos e das coletas de água e sedimentos no Sistema Estuarino-Lagunar de Mundaú-Manguaba, Alagoas. As fontes fluviais abordadas foram os rios Mundaú, Paraíba do Meio e Sumaúma. Obs: O ponto 127 no trecho jusante do rio Paraíba do Meio não está incluído no mapa. O ponto 126 representa amostra de solo dentro do canal.	23
Figura 10: Fluxograma das etapas do projeto.	24
Figura 11: Esquema da coluna do analisador elementar Carlo Erba modelo 1110. O software utilizado foi o Eager 200 for Windows version 1.02, Maio 1997.	27
Figura 12: Fluxograma do procedimento analítico empregado nesse trabalho.	30
Figura 13: Cromatograma da amostra 308 com íons-chave para identificação e quantificação de álcoois lineares e fitol. Acima, corrente total de íons (<i>TIC</i> ou <i>full-scan</i>) de acordo com os tempos de retenção de cada composto. Na parte inferior, reconstrução para o íon típico do álcool, com $m/z = 103$, que foi usado para quantificação.	32
Figura 14: Cromatogramas de massas da amostra 308 com íons-chave diagnósticos para identificação e quantificação dos esteróides. Na parte superior (A), corrente total de íons (<i>TIC</i> ou <i>full-scan</i>) de acordo com os tempos de retenção de cada composto. Em B, C e D, reconstrução para os íons (m/z) típicos 129 (esteróides), 215 (estanois), 370 (esteróides fecais e cetonas), usados na quantificação.	35
Figura 15: A) Gráfico em barras parâmetros sedimentares teor de finos e umidade, e total de lipídios extraíveis (TLE, em mg, com escala à direita). B) Gráfico em barras dos teores de matéria orgânica e carbonatos em percentual. Dados plotados ao longo das estações em transecto no sistema aquático.	43

- Figura 16: Gráfico em barras das concentrações de Carbono e Nitrogênio molecular em mg.g^{-1} , e razão CN molar em linha, com escala à direita. Dados plotados ao longo das estações em transecto no sistema aquático.....44
- Figura 17: A) Em barras, as concentrações agrupadas de álcoois de cadeia curta (14 a 20 átomos de carbono na cadeia) e de cadeia longa (mais de 22 átomos de carbono na cadeia) para cada amostra, em $\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$. B) Em barras, as proporções relativas de álcoois de cadeia longa e curta para cada amostra. O gráfico em linha mostra a variação da razão entre as concentrações dos álcoois de cadeia curta sobre os de cadeia longa, ao longo do sistema aquático.....55
- Figura 18: Gráfico das concentrações (barras) agrupadas dos esteróis representantes do fitoplâncton : $27\Delta^{5,22}$ (dehidrocolesterol), $28\Delta^{5,22}$ (diatomsterol), $28\Delta^{5,24(28)}$ (metilenocolesterol) e $30\Delta^{22}$ (dinosterol); e dos esteróis de origem alóctone e/ou fitoplanctônica: $28\Delta^5$ (campesterol), $29\Delta^{5,22}$ (estigmasterol) e $29\Delta^5$ (sitosterol); em $\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$. A linha representa a razão calculada entre as concentrações dos esteróis marcadores exclusivos de fitoplâncton sobre os esteróis marcadores de fitoplâncton e/ou plantas terrestres.....57
- Figura 19: Gráfico com as concentrações de estigmasterol e sitosterol normalizadas pelas concentrações de campesterol por amostra.....59
- Figura 20: Gráfico com a variação da razão epicoprostanol/coprostanol e o percentual de coprostanol ao longo do sistema aquático.65
- Figura 21: Gráfico com as concentrações de coprostanol/colesterol; coprostanol/(coprostanol+colestanol) ou $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol; e coprostanona/(coprostanona+colestano) ou $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanona, por amostra.66
- Figura 22: Gráfico com as razões utilizadas para indicar estado de transformação diagenética sedimentar. Razões entre os estanóis e esteróis. Nota: $28\Delta^{22}/28\Delta^{5,22}$ (diatomstanol/diatomsterol); $5\alpha 27/27\Delta^5$ (colestanol/colesterol); $5\alpha 28/28\Delta^5$ (campestanol/campesterol); $5\alpha 29/29\Delta^5$ (sitostanol/sitosterol).70
- Figura 23: Análise das componentes principais, considerando-se os diferentes compostos analisados como variáveis. I = Aporte alóctone, II = Aporte autóctone, III = Aporte fecal.72
- Figura 24: Análise das Componentes Principais considerando-se as estações como variáveis. Em vermelho, as estações representativas das entradas alóctones (solo, rios e desembocadura dos rios); em azul, estações da lagoa Manguaba; em rosa, as estações de Mundaú, incluindo-se as representantes de descarga de efluentes domésticos (308); e em verde, as estações dos canais de ligação das lagoas com o mar, ligadas em pontilhado.73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Álcoois lineares encontrados com as nomenclaturas adotadas, números de carbonos e de ligações duplas em cada molécula, origem e referência.	7
Tabela 2: Esteróis encontrados com suas nomenclaturas, número de ligações duplas em cada molécula, origens e referência.	11
Tabela 3: Características principais do CELMM segundo (OLIVEIRA et al., 1993), exceto ¹ (ANA, 2006); ² (TENÓRIO et al., 1979); ³ (VILLELA, 1998).....	16
Tabela 4: Código, data, localização e observações gerais das amostras coletadas.....	22
Tabela 5: Métodos dos diferentes parâmetros abordados.....	25
Tabela 6: Sedimento padrão PACS 2 com sua respectiva certificação, recuperação média do laboratório e leitura na análise feita neste trabalho.	28
Tabela 7: Condições instrumentais para determinação de alcoóis lineares e esteróis.	29
Tabela 8: Relação dos íons diagnósticos (<i>m/z</i>) respectivos e dos tempos de retenção característicos de cada álcool linear e fitol.	31
Tabela 9: Tempos de retenção de cada esterol, e íons usados para quantificação.....	33
Tabela 10: Percentual de recuperação dos padrões subrogados C ₁₉ -OH (para álcool) e Androstanol (para esterol). As amostras consideradas <i>outliers</i> foram as que tiveram recuperação acima de 120% ou abaixo de 40%.....	37
Tabela 11: Resultados dos parâmetros da coluna d'água medidos <i>in situ</i> (Fonte: Medeiros, 2007 - comunicação pessoal).	40
Tabela 12: Médias dos parâmetros físico-químicos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. Parâmetros: Temperatura; Salinidade; Concentração de Oxigênio Dissolvido; Saturação de Oxigênio Dissolvido (%); Turbidez e Clorofila <i>a</i> . Entre parênteses valores de desvio-padrão. n: número de amostras.	41
Tabela 13: Valores dos parâmetros sedimentares encontrados em algumas amostras (solo = 126 e próxima à saída do esgoto de Maceió = 308) e médias para as amostras das lagoas Manguaba e Mundaú, para os rios e para os canais.	42
Tabela 14: Concentrações dos álcoois lineares e do fitol em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$, encontradas em algumas amostras (solo = 126 e próxima à saída do esgoto de Maceió = 308) e médias para as amostras das lagoas Manguaba e Mundaú, para os rios e para os canais. A última coluna à direita representa o somatório de todos os compostos por amostra ou o somatório das médias de todos os compostos (somatório da linha correspondente) por local sugerido (rios, lagoa ou canais). As médias e os desvios-padrão abaixo são referentes às concentrações de todas as amostras.	46

Tabela 15: Concentrações dos esteróis em $\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$, encontradas em algumas amostras (solo = 126 e próxima à saída do esgoto de Maceió = 308) e médias para as amostras das lagoas Manguaba e Mundaú, para os rios e para os canais. A última coluna à direita representa o somatório de todos os compostos por amostra ou o somatório das médias de todos os compostos (somatório da linha correspondente) por local sugerido (rios, lagoa ou canais). As médias e os desvios-padrão abaixo são referentes às concentrações encontradas em todas as amostras.....	48
Tabela 16: Matriz de correlação dos diversos parâmetros da água e do sedimento. Foi feita a correlação não paramétrica de Spearman, considerando-se correlação significativa com $p < 0,05$ (marcada em negrito).....	53
Tabela 17: Matriz de correlação de álcoois lineares, fitol, esteróis e alguns parâmetros da água e do sedimento. Foi feita a correlação não paramétrica de Spearman, considerando-se correlação significativa com $p < 0,05$ (marcada em negrito).....	61
Tabela 18: Tabela com as concentrações dos esteróis em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco por amostra. Abaixo, estatística básica com média, desvio padrão, mínimo e máximo.	64
Tabela 19: Concentrações de coprostanol encontradas em diversos locais.	68

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A: Médias das concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. <u>Nota</u> : Entre parênteses estão descritos os valores de desvio-padrão. n: número de amostras. NID: Nitrogênio Inorgânico Dissolvido, soma das concentrações de Amônio, Nitrito e Nitrato.....	88
ANEXO B: Relação de todos os esteróis encontrados neste estudo.	92
APÊNDICE A: Tabela com os valores de todos os parâmetros sedimentares, exceto marcadores moleculares.....	89
APÊNDICE B: Tabela com as concentrações dos n-alcanóis e do fitol em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco por amostra. O somatório total desses compostos por amostra encontra-se à direita. Abaixo, estatística básica com média, desvio padrão, mínimo e máximo.	90
APÊNDICE C: Tabela com as concentrações dos esteróis em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco por amostra. O somatório total desses compostos por amostra encontra-se à direita. Abaixo, estatística básica com média, desvio padrão, mínimo e máximo. Os códigos dos esteróis são conforme listagem abaixo.	91
APÊNDICE D: Razão $28\Delta^5 : 29\Delta^{5,22} : 29\Delta^5$, ou Campesterol : Estigmasterol : Sistosterol, representada pelas concentrações dos esteróis campesterol, estigmasterol e sitosterol normalizadas pela concentração de campesterol.....	93
APÊNDICE E: Valores dos índices calculados para esteróis fecais. Concentração de coprostanol normalizada pela de colesterol; razão $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol ou coprostanol/(coprostanol+colestanol); percentual de coprostanol em relação ao total de esteróis por amostra; concentração de epicoprostanol normalizada pela de coprostanol.	94
APÊNDICE F: Matriz de correlação não-paramétrica dos resultados individuais de álcoois lineares e fitol segundo Spearman, considerando-se correlação significativa com $p<0,05$ (marcada em negrito).....	95
APÊNDICE G: Matriz de correlação não-paramétrica dos resultados individuais de esteróis segundo Spearman, considerando-se correlação significativa com $p<0,05$ (marcada em negrito).....	96
APÊNDICE H: Razões entre os estanois e esteróis. . Nota: $28\Delta^{22}/28\Delta^{5,22}$ (diatomstanol/diatomsterol); $5\alpha 27/27\Delta^5$ (colestanol/colesterol); $5\alpha 28/28\Delta^5$ (campestanol/campesterol); $5\alpha 29/29\Delta^5$ (sitostanol/sitosterol).	97

1. INTRODUÇÃO

O Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM), localizado no nordeste do Brasil, constitui-se de duas lagoas costeiras interligadas por canais que convergem para uma única barra, sendo considerado o mais importante ecossistema do estado de Alagoas (MELO-MAGALHÃES *et al.*, 2004). A Lagoa Manguaba, localizada mais ao sul, possui predominantemente água doce, e recebe escoamento superficial dos rios Paraíba do Meio e Sumaúma. A Lagoa Mundaú, ao norte, possui uma maior entrada de águas salinas e possui como aporte fluvial o Rio Mundaú.

O sistema é receptor da drenagem urbana de diversas cidades (Coqueiro Seco, Marechal Deodoro, Pilar, Santa Luzia do Norte), inclusive Maceió (Lagoa Mundaú), capital do estado em que se localiza. Estes centros urbanos vem vivenciando um crescimento desordenado e acelerado nas últimas décadas (taxa de urbanização 80-99,7% segundo IBGE, 2000), não acompanhados por um plano de saneamento básico efetivo, ocasionando lançamentos pontuais expressivos de efluentes domésticos.

Além disso, o cultivo de cana-de-açúcar é desenvolvido em aproximadamente 413.000 ha no estado de Alagoas (SINDAÇÚCAR, 2008), implantado após remoção da mata nativa dos entornos e praticado historicamente, contribui como fonte difusa de matéria orgânica e nutrientes.

Conseqüentemente, essas mudanças e incrementos no aporte orgânico e nutritivo para os ecossistemas aquáticos adjacentes vem gerando eutrofização e degradação ambiental dos mesmos. Todavia, os problemas ambientais causados pelo despejo do vinhoto, principal efluente da indústria canavieira, que funcionava como fonte pontual de matéria orgânica, foram atenuados a partir de 2005, quando medidas mitigadoras de seu reaproveitamento foram implementadas.

Pouco se sabe sobre o comportamento e, sobretudo, sobre as respostas desses ecossistemas costeiros às agressões ambientais às quais são submetidos, visto que são utilizados por grande parte da população como meio de subsistência, contribuindo com aproximadamente 13.000 toneladas de pescado por ano (IBAMA, 2000).

O presente trabalho faz parte do projeto de Cooperação Científica e Tecnológica Brasil-Alemanha: "O impacto de Poluentes da Monocultura da Cana-de-açúcar em Estuários e águas Costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (POLCAMAR)" que visa obter uma matriz de parâmetros do sistema para caracterizar origem, as possíveis transformações e o

destino da matéria orgânica proveniente das diferentes fontes: naturais do sistema (autóctone/alóctone), monocultura da cana-de-açúcar (efluentes descartados direto da indústria ou queimados, ou por lixiviação de pesticidas e da própria cana), esgoto (influência do centro urbano de Maceió) e a marinha, como fonte diluidora e receptora das demais.

Nesse contexto, o projeto desta dissertação de mestrado pretende utilizar a ferramenta dos marcadores moleculares (n-alcanóis e esteróis), para discernir entre a origem das diferentes fontes de matéria orgânica que contribuem para o estoque sedimentar do sistema. Desta forma, os marcadores em questão poderão nos fornecer um diagnóstico preliminar do grau de contribuição de cada fonte para a matéria orgânica sedimentar, e, em última instância, uma avaliação da contaminação fecal do sistema.

Objetivos

Este estudo visa uma caracterização das fontes de matéria orgânica sedimentar através de marcadores moleculares (álcoois lineares e esteróis) no Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú-Manguaba.

Objetivos específicos

1. Identificação e quantificação dos marcadores moleculares de matéria orgânica n-álcoois e esteróis nos sedimentos das fontes e do sistema lagunar Mundaú Manguaba.
2. Diagnóstico preliminar do grau de contaminação por matéria orgânica fecal.
3. Avaliação dos mecanismos de transformação diagenética da matéria orgânica recentemente depositada.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. OS SISTEMAS AQUÁTICOS COSTEIROS

As lagoas costeiras são corpos de água localizados na região de transição do continente para o oceano, formados como resultado da elevação do nível do mar durante o Holoceno/Pleistoceno e da construção das restingas arenosas através dos processos marinhos, isolando parcialmente ou totalmente os corpos lagunares do oceano (KJERFVE, 1994). De modo geral as lagoas costeiras possuem pequena taxa de renovação de águas, com longo tempo de residência, são efêmeras na escala de tempo geológica e sua existência depende principalmente das flutuações do nível do mar e da interferência humana (FERNANDEZ, 1994). Essa região de transição entre o ambiente terrestre e o marinho funciona simultaneamente como filtro e armadilha para materiais e energia provenientes desses dois reservatórios (KNOPPERS *et al.*, 1999).

Segundo Kjerfve (1994), as lagoas costeiras podem ser geomorfologicamente classificadas pelas características dos canais que as conectam com o oceano: enclausuradas, restritas ou abertas. Ainda segundo o autor, muitos fatores irão definir a influência das fontes terrestre e marinha sobre esses sistemas aquáticos, como a geomorfologia da bacia e da linha de costa, regime de ondas e maré, e até forçantes meteorológicas como precipitação e evaporação. O balanço entre todas essas forçantes irá definir o tipo de sistema aquático (se é predominantemente exportador ou retentor de matéria orgânica) bem como o grau de sensibilidade do sistema frente a distúrbios ambientais.

A composição da água como também do sedimento das lagoas costeiras vai depender da pluviosidade, do grau de intemperismo das rochas, da extensão da agricultura nos solos da sua bacia de drenagem e de despejos de esgotos domésticos e industriais (STUMM *et al.*, 1996). Os ambientes lagunares, especialmente os tropicais, são caracterizados por intensa produção primária, altas taxas de sedimentação e armazenamento de energia de materiais marinhos e terrestres, além de influenciar o ciclo biogeoquímico da matéria orgânica, através do transporte, produção e ciclagem do carbono orgânico (KNOPPERS *et al.*, 1999). No entanto, esses e outros aspectos associados ao ciclo biogeoquímico da matéria orgânica são de difícil compreensão pela existência de relações complexas entre processos biológicos, geológicos, químicos e físicos que determinam em última instância, o funcionamento desses ciclos (KNOPPERS *et al.*, 1999).

Dessa forma, investigações geoquímicas sobre a matéria orgânica sedimentar desses ecossistemas aquáticos podem ser de grande valia no fornecimento de informações sobre o funcionamento, o metabolismo e a ciclagem dos elementos orgânicos, que são específicos de cada ecossistema aquático natural.

2.2. A COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

Segundo Killops et al. (1993), as fontes mais importantes de matéria orgânica para o sedimento são: o plâncton; os vegetais terrestres, cujo material é transportado para ambientes sedimentares em áreas costeiras; e as bactérias heterotróficas, que fazem parte da cadeia alimentar detritívora e, apesar de consumirem os detritos orgânicos, quando morrem, passam a fazer parte da matéria orgânica particulada ou sedimentar.

A matéria orgânica de qualquer organismo possui principalmente átomos de C, H, O, N, P e S dentre seus constituintes principais. Além disso, por ser uma forma reduzida do carbono, a matéria orgânica possui um alto estado energético e é, portanto, instável em ambientes oxidantes, de modo que apenas uma pequena porcentagem da matéria orgânica produzida sobrevive a remineralização e é acumulada no sedimento (MEYERS, 1997). A composição elementar é uma ferramenta muito usada para distinguir as origens autóctone (produção interna) e alóctone (terrestre) da matéria orgânica, com ênfase no uso da razão C/N, em virtude das diferentes proporções elementares relativas às classes químicas (carboidratos, proteínas, lipídios, etc) que compõe a matéria orgânica depositada de cada grupo de organismo (Bordoviskiy, 1965; Meyers et al., 1993). Os carboidratos da matéria estrutural predominam em geral nos reservatórios terrestres, elevando a razão C/N visto que possuem menos N, enquanto as proteínas, mais abundantes no plâncton, reduzem a razão C/N por seu alto teor de N (Killops et al., 1993; Perdue et al., 2007).

Além da contribuição biológica natural, os estuários e lagoas vêm sofrendo distúrbios ambientais como eutrofização, degradação e contaminação ambiental em virtude do incremento na entrada de matéria orgânica e contaminantes oriundos de diversas atividades antropogênicas. Essas condições geralmente provocam um enriquecimento de nutrientes N e P em relação ao C, diminuindo a razão C/N (ANDREWS *et al.*, 1998; SAN DIEGO-MCGLONE *et al.*, 2000; PENG *et al.*, 2002; ALTEPPING *et al.*, 2007).

2.3. OS MARCADORES MOLECULARES

Uma alternativa para uma compreensão mais refinada sobre a origem, as transformações e o destino da matéria orgânica seria a determinação de marcadores moleculares, os quais são compostos cuja estrutura ou o seu nível de transformação diagenética, pode ser relacionada a uma origem específica (TAKADA *et al.*, 1998). Assim, compostos orgânicos, relacionados estruturalmente a fontes biológicas específicas, utilizados como marcadores, são denominados biomarcadores (EGANHOUSE, 1997). Os marcadores moleculares possuem diversos tipos de aplicação em estudos sobre ciências da Terra (geoquímica ambiental, petroquímica, paleoclimatologia, etc) e são divididos em três categorias: marcadores biogênicos contemporâneos, biomarcadores fósseis e marcadores antropogênicos (EGANHOUSE, 1997). O presente estudo utilizará os marcadores contemporâneos e antropogênicos.

Uma classe de compostos amplamente utilizada para este fim é a dos marcadores lipídicos, incluindo-se nessa classificação os n-alcanóis e esteróis. Os lipídios, por definição (operacional), são substâncias orgânicas hidrofóbicas e que podem ser extraídas da matriz sólida ou líquida por solventes orgânicos de baixa polaridade. Eles são compostos específicos produzidos por determinados organismos, utilizados para identificar em ambientes naturais informações sobre a origem, transformação e evolução da matéria orgânica sedimentar (SALIOT, 1994).

Apesar de esses compostos representarem apenas uma pequena fração da matéria orgânica total (SALIOT *et al.*, 2002), cerca de 10 a 15% de carbono orgânico particulado em águas superficiais (DACHS *et al.*, 1999), eles constituem um meio efetivo para traçar a proveniência da matéria orgânica, pois possuem boa especificidade em relação à sua fonte (SALIOT *et al.*, 1991; LAUREILLARD *et al.*, 1993; MEYERS, 1997; SALIOT *et al.*, 2002). Outra aplicação importante desses marcadores é como traçador da poluição orgânica por esgotos em sistemas aquáticos (BROWN *et al.*, 1984; SHERWIN *et al.*, 1993; BACHTIAR *et al.*, 1996; CHOI *et al.*, 1996; CHAN *et al.*, 1998a; TAKADA *et al.*, 1998; CARREIRA *et al.*, 2004; READMAN *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2007). Dentre todas as classes de lipídios mencionadas, neste trabalho analisaremos os n-alcanóis (ou álcoois lineares) e os esteróis.

2.3.1. Álcoois lineares

Os álcoois lineares ou graxos são compostos saturados de carbono e hidrogênio dispostos em uma cadeia linear com um grupo funcional -OH. De acordo com o tamanho da cadeia linear dos álcoois podemos ter um indicativo sobre a origem desses compostos para os sedimentos.

Em relação aos álcoois lineares ou n-alcanóis há uma maior escassez no que diz respeito ao estudo sobre seu comportamento e distribuição nos sistemas aquáticos (assunto revisado por PARRISH, 1988), sendo que em alguns trabalhos recentes sua investigação no sistema aquático já vem sendo abordada (FERNANDES *et al.*, 1999b; DUAN, 2000; BIRGEL *et al.*, 2004; JAFFE *et al.*, 2006; RUSHDI *et al.*, 2006). Jeng *et al.* (1997) relatam inclusive que esta classe de marcadores moleculares possui um padrão de modificação diagenética muito semelhante ao dos esteróis, com taxas de degradação igualmente baixas.

Quanto à sua origem, os n-alcanóis de cadeia curta com menor massa molecular (<C₂₂-OH) são produzidos por organismos e plantas marinhas e de água doce, como fitoplâncton, zooplâncton ou bactérias, o que é observado especialmente quando as concentrações dos álcoois C₁₆-OH e C₁₈-OH prevalecem em relação aos outros (WAKEHAM *et al.*, 1980). Já os álcoois de cadeia longa com alta massa molecular (>C₂₂-OH) são derivados de ceras epicuticulares de plantas terrestres (FERNANDES *et al.*, 1999a; SALIOT *et al.*, 2002; JENG *et al.*, 2003; TREIGNIER *et al.*, 2006). Desta forma, a distinção entre o somatório dessas contribuições relativas de álcoois lineares de cadeia curta e longa pode servir como ferramenta para inferir sobre a origem da matéria orgânica sedimentar retida no sistema aquático.

O fitol, produto da decomposição da clorofila-a, pode ser considerado um indicador de aporte recente de matéria orgânica fitoplactônica para os sedimentos (RONTANI *et al.*, 2003). Todavia, em função de sua origem ser a partir da molécula de clorofila, presente tanto em plantas superiores quanto em organismos unicelulares do fitoplâncton, sua assinatura final no sedimento pode ser fruto de ambas as fontes autóctone e alóctone.

A Tabela 1 relaciona os diversos álcoois lineares utilizados neste estudo com suas origens utilizadas pela respectiva referência bibliográfica, nomenclaturas, número de carbonos na cadeia e número de ligações duplas ou insaturações.

Tabela 1: Álcoois lineares encontrados com as nomenclaturas adotadas, números de carbonos e de ligações duplas em cada molécula, origem e referência.

Abreviações	nome completo	nº C	nº insaturações	Origem	Referência
Fitol	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol	20	1	degradação da clorofila; fitoplâncton	(JENG <i>et al.</i> , 2004; CHIKARAISHI <i>et al.</i> , 2005)
C14-OH		14	0	fitoplâncton	(FERNANDES <i>et al.</i> , 1999b; VOLKMAN, 2006)
C16-OH	Álcool cetílico	16	0		
C18-OH	Álcool estearílico	18	0		
C20-OH		20	0		
C21-OH		21	0		
C22-OH		22	0	alguns autores contradizem outros quanto à origem desses álcoois	
C23-OH		23	0	plantas superiores	(FERNANDES <i>et al.</i> , 1999b; VOLKMAN, 2006)
C24-OH		24	0		
C25-OH		25	0		
C26-OH		26	0		
C27-OH		27	0		
C28-OH		28	0		
C29-OH		29	0		
C30-OH		30	0		
C31-OH		31	0		
C32-OH		32	0		

A Figura 1 ilustra a estrutura química da molécula de clorofila, com a ramificação fitil que dá origem ao fitol. A Figura 2 mostra a estrutura química do n-alcanol com 14 átomos de carbono, o C₁₄-OH. Os demais alcanóis ou álcoois lineares possuem a estrutura química semelhante, com diferença apenas no tamanho da cadeia aberta, e, portanto, no número de carbonos da mesma.

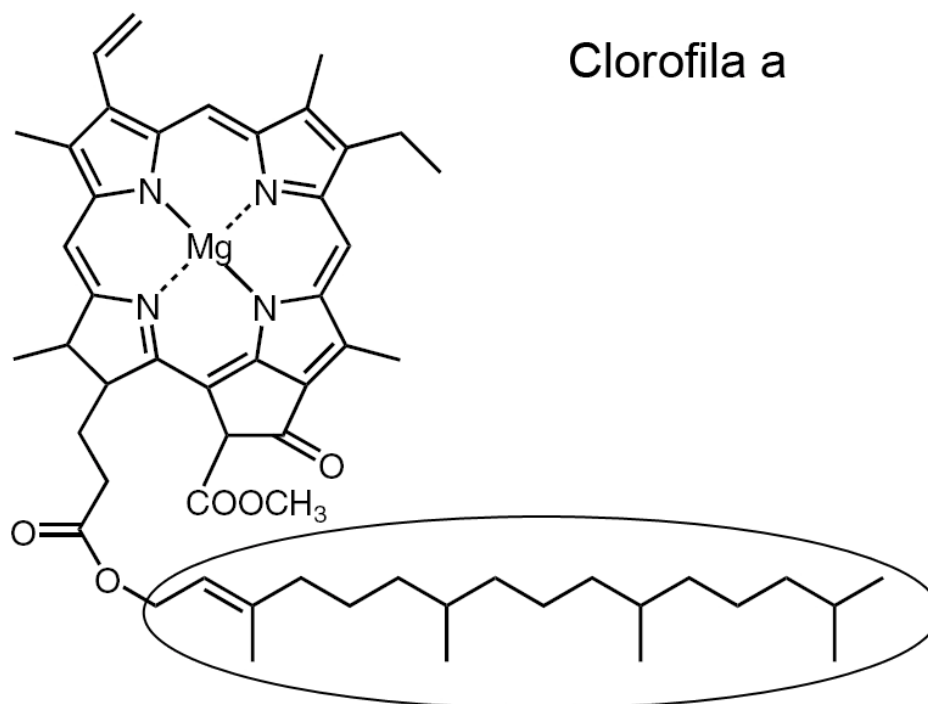


Figura 1: Estrutura química da clorofila a, mostrando a cadeia fitilica, formadora do fitol, em sua estrutura. Fonte: (CHIKARAISHI *et al.*, 2007)

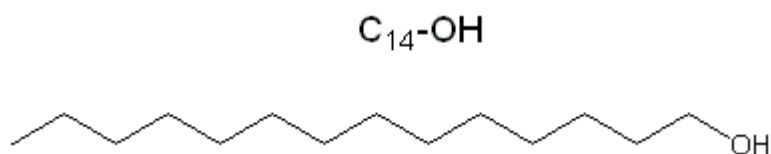


Figura 2: Estrutura química do alcanol com 14 átomos de Carbono na cadeia.

A investigação dos álcoois lineares irá se ater às diferenças nas proporções relativas dos álcoois de cadeia curta e longa, dando um indicativo sobre as variações nos aportes das fontes de matéria orgânica terrestre e autóctone.

2.3.2. Esteróis

Esses marcadores lipídicos são constituintes essenciais das membranas celulares de organismos eucariontes, associados aos fosfolipídios, e possuem a função de controlar a rigidez e a permeabilidade das membranas e hormônios de crescimento e reprodução (LEHNINGER, 1970). Os organismos procariontes, como as bactérias, não biossintetizam esses componentes salvo algumas exceções (SALIOT, 1994; GOGOU *et al.*, 2004). Em águas superficiais, suas concentrações variam em resposta à distribuição de espécies e às flutuações da abundância de organismos fitoplanctônicos (VOLKMAN, 1986). A composição de esteróis nas partículas em suspensão reflete não apenas as várias fontes de organismos presentes nas águas superficiais como também os processos biológicos envolvidos, como a pastagem por parte do zooplâncton ou a degradação microbiana, que podem transformar por processos diagenéticos os esteróis biogênicos a serem depositados (SICRE *et al.*, 1994).

Assim, além de possuírem uma boa especificidade em relação à fonte, os esteróis oferecem resistência à degradação bacteriana (MEYERS, 1997; SUNDIN *et al.*, 1999) e à diagênese em sedimentos anóxicos (JENG *et al.*, 1996), servindo assim para identificar mudanças nas proporções das contribuições relativas às diferentes fontes.

Os esteróis existentes em ambientes aquáticos contêm principalmente de 27 a 29 (C_{27} a C_{29}) átomos de carbono, podendo ser agrupados em relação ao número de átomos na sua cadeia para inferir sobre sua origem: no fitoplâncton há o predomínio de compostos com C_{28} ; no zooplâncton, compostos com C_{27} ; já nas plantas superiores, os compostos mais abundantes são aqueles que possuem 29 carbonos (C_{29}) (KILLOPS *et al.*, 1993). Assim, as fontes autóctones (fito e zooplâncton) produziram compostos com C_{27} e C_{28} e as plantas superiores com C_{29} (VOLKMAN *et al.*, 1994). No entanto, o aumento do conhecimento com relação aos esteróis em uma variedade de classes de algas (muitas as quais sintetizam esteróis com 29 carbonos em suas cadeias (VOLKMAN *et al.*, 1998) e bactérias, fez com que essa avaliação das fontes pelo número de carbonos na cadeia do esterol seja considerada muito simplista.

A resistência dos esteróis à degradação bacteriana é discutida em diversos trabalhos (TAYLOR *et al.*, 1981; CANUEL *et al.*, 1996; SUN *et al.*, 1998c; FERNANDES *et al.*, 1999b; SUNDIN *et al.*, 1999) que em síntese relatam uma degradação mais efetiva na coluna d'água (MARTY *et al.*, 1996) do que nos sedimentos, bem como sob condições oxidantes (SUN *et al.*, 1998a), e uma maior facilidade ao serem degradados na presença de nitrato em detrimento do sulfato como acceptor de elétrons (TAYLOR *et*

al., 1981). Rontani *et al.* (1997) relataram a ocorrência da fotodegradação de esteróis em células mortas na zona fótica oceânica, identificando os produtos específicos deste processo como traçadores da fotodegradação. Dessa forma, além de indicarem diferentes fontes (NICHOLS *et al.*, 1996; FERNANDES *et al.*, 1999b; SALIOT *et al.*, 2002; MCCALLISTER *et al.*, 2006), as razões entre alguns esteróis são usadas para avaliar os efeitos da diagênese recente nos sedimentos (FERNANDES *et al.*, 1999b; REEVES *et al.*, 2001; MUDGE *et al.*, 2005), bem como mudanças ambientais que ocorrem na região estuarina. Esses ambientes costeiros são muito dinâmicos, podendo haver troca rápida entre os diversos compartimentos (água, material particulado e coloidal, sedimento e biota), bem como apresentar mudanças nas condições redox, na entrada da matéria orgânica, na vigência da biota e na entrada marinha. Temos que após a floculação e sedimentação de parte do material fluvial, quando há o primeiro contato com os íons marinhos, há um aumento progressivo na produção primária, o que altera no transporte dos materiais detritais terrestres, mudando a assinatura dos diversos marcadores moleculares (SALIOT *et al.*, 2002).

Os esteróis também podem ser utilizados como marcadores moleculares antropogênicos de esgotos domésticos (TAKADA *et al.*, 1998). A presença do coprostanol em ambientes naturais vêm sendo atribuída à contaminação fecal recente em diversos trabalhos (BROWN *et al.*, 1984; BETHELL *et al.*, 1994; BACHTIAR *et al.*, 1996; MALDONADO *et al.*, 2000; SEGUEL *et al.*, 2001; OTTOSON *et al.*, 2003; HUGHES *et al.*, 2004; MARTINS *et al.*, 2005; READMAN *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2007), visto que este composto é produzido através da redução bacteriana do colesterol no intestino de animais superiores (NICHOLS *et al.*, 1993). O coprostanol apresenta-se amplamente associado ao material particulado em suspensão e aos sedimentos, e pode ser aerobicamente degradado pelas bactérias (BARTLETT, 1987). Desta maneira, condições redutoras existentes em ambientes eutrofizados favorecem a sua preservação (TAYLOR *et al.*, 1981).

A Tabela 2 descreve todos os esteróis encontrados neste estudo com suas origens utilizadas pela respectiva referência bibliográfica, nomenclaturas, número de carbonos na cadeia e número de ligações duplas ou insaturações.

Tabela 2: Esteróis encontrados com suas nomenclaturas, número de ligações duplas em cada molécula, origens e referência.

nome IUPAC	abreviação	nome utilizado	nº dupla	Origem	Referência
4 α -23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol	30 Δ ²²	dinosterol	1	Dinoflagelados e algas	(VOLKMAN <i>et al.</i> , 1998)
24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	29 Δ ^{5,22}	estigmasterol	2	plantas superiores; cianobactérias	(KILLOPS <i>et al.</i> , 1993)
24-etilcolesta-5-en-3 β -ol	29 Δ ⁵	sitosterol	1	plantas superiores (somente o β) e algas	(KILLOPS <i>et al.</i> , 1993; DACHS <i>et al.</i> , 1999)
24-metilcolesta-5-en-3 β -ol	28 Δ ⁵	campesterol	1	plantas superiores, diatomáceas e clorofíceas	(SALLOT, 1994) (YUNKER <i>et al.</i> , 1995)
24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	28 Δ ^{5,22}	diatomsterol	2	Diatomáceas, plantas superiores	(KILLOPS <i>et al.</i> , 1993) (YUNKER <i>et al.</i> , 1995)
24-metilcolesta-5,24(28)dien-3 β -ol	28 Δ ^{5,24(28)}	metilenocolesterol	2	fitoplâncton, especialmente diatomáceas	(VOLKMAN, 1986)
24-metil-5 α -colesta-22-en-3 β -ol	28 Δ ²²	diatomstanol	1	degradação do diatomsterol	
colesta-5,22-dien-3 β -ol	27 Δ ^{5,22}	dehidrocolesterol	2	zooplâncton e diatomáceas; fitoplâncton	(VOLKMAN, 1986; DACHS <i>et al.</i> , 1999)
27-nor-24-metilcolestan-5,22dien-3 β -ol	27(nor) Δ ^{5,22}	27-nor	2	fitoplâncton	(DACHS <i>et al.</i> , 1999; JENG <i>et al.</i> , 2004)
24-norcolesta-5,22-dien-3 β -ol	26 Δ ^{5,22}	24-nor-5,22	2	Fitoplâncton; zooplâncton	(YUNKER <i>et al.</i> , 1995; DACHS <i>et al.</i> , 1999)
colest-5-en-3 β -ol	27 Δ ⁵	colesterol	1	fito e zooplâncton, precursor dos estanóis	(VOLKMAN, 1986) (KILLOPS <i>et al.</i> , 1993)
24-nor-5 α -colesta-22-en-3 β -ol	26 Δ ²²	24-nor-5a	1	fitoplâncton	(DACHS <i>et al.</i> , 1999)
24-etil-5 α -colestan-3 β -ol	5 α -29-3 β	sitostanol	0	degradação do sitosterol	
24-metil-5 α -coletan-3 β -ol	5 α -28-3 β	campestanol	0	degradação do campesterol	
5 α -colestan-3 β -ol	5 α -27-3 β	colestanol	0	diatomáceas; redução do colesterol	(SALLOT, 1994)
5 β -colestan-3 β -ol	5 β -27-3 β	coprostanol	0	fecal	(SALLOT, 1994)
5 β -colestan-3 α -ol	5 β -27-3 α	epicoprostanol	0	epimerização do coprostanol	(REEVES <i>et al.</i> , 2001)
5 β -colestan-3 β -ona	5 β -27ona	coprostanona	0	produtos intermediários da biohidrogenação do colesterol	(Fattore <i>et al.</i> , 1996)
5 α -colestan-3 β -ona	5 α -27ona	colestanona	0		

Os esteróides são compostos triterpênicos contendo como estrutura básica o hidrocarboneto tetracíclico saturado chamado ciclopentanoperidrofenantreno, resultantes da oxidação enzimática do esqualeno seguida por ciclização, gerando compostos precursores dos esteróides das plantas, fungos e animais (KILLOPS et al., 1993).

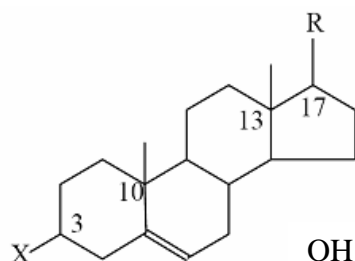


Figura 3: Estrutura básica de um esterol. Fonte: Steraloids (2006)

Esses compostos apresentam estruturalmente uma função álcool na posição 3 (C_3) e uma cadeia lateral com 7 a 10 átomos de carbono na posição 17 (SALIOT, 1994). Os esteróis insaturados com dupla ligação em C_5 ($\Delta 5$) ou C_7 ($\Delta 7$) são chamados estenóis (ex. colesterol). Já os esteróis saturados são chamados estanóis e são produtos da redução de estenóis, principalmente em C_5 . A substituição pode ser na posição α , formando o 5α -colestano- 3β -ol (colestanol) ou na posição β , formando o 5β -colestano- 3β -ol (coprostanol).

Uma relação com as estruturas químicas dos esteróis descritos na Tabela 2 se encontra na

Figura 5. Todas as estruturas químicas foram feitas com o auxílio do programa CS ChemDraw Pro 6.0.

Os esteróis serão moléculas amplamente abordadas neste estudo, pois através delas serão investigadas: as diferenças nos aportes de matéria orgânica autóctone e alóctone, a diagênese no sedimento superficial e o grau de contribuição da matéria orgânica fecal para o sedimento recentemente depositado.

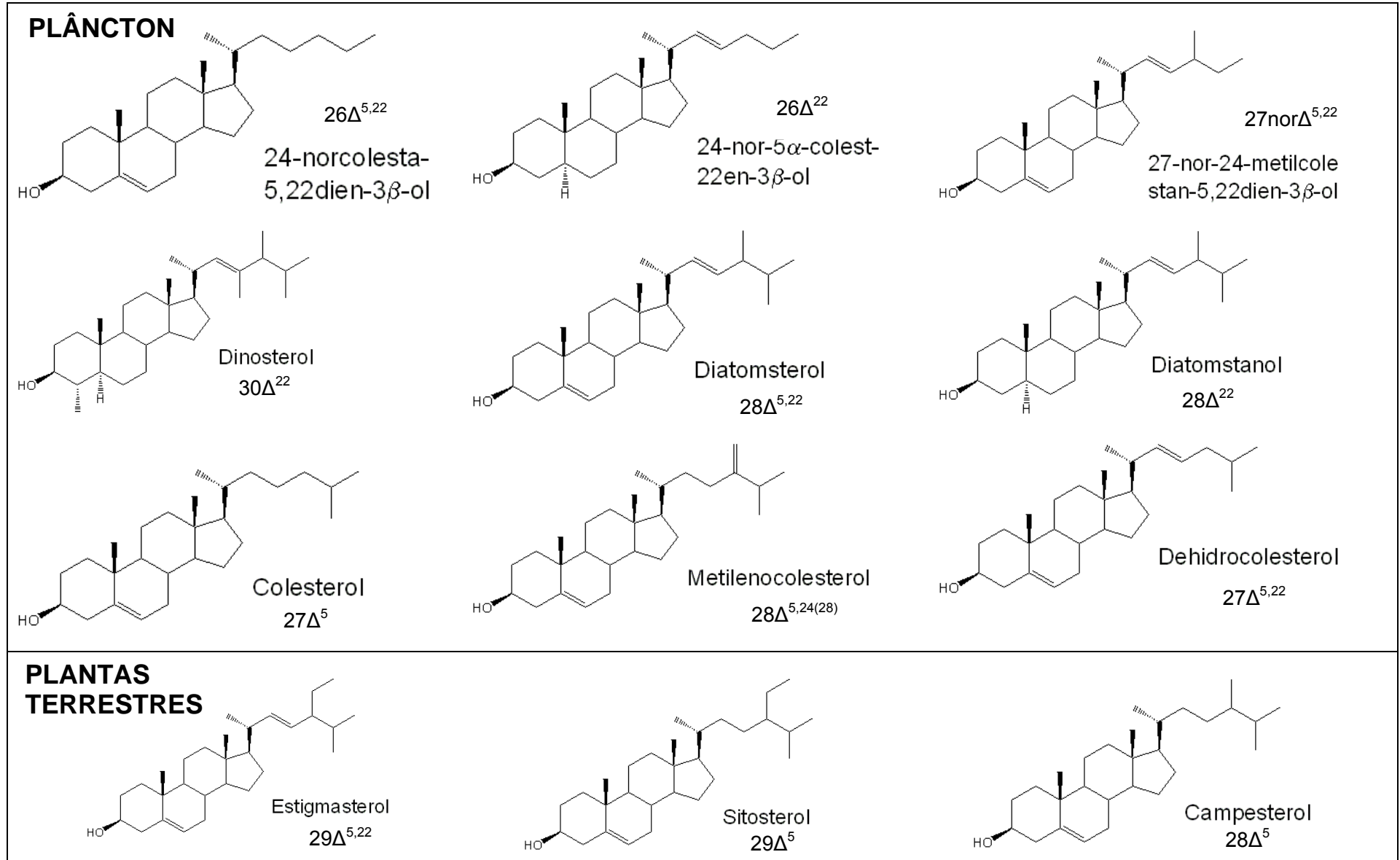


Figura 4: Estruturas químicas dos esteróis insaturados quantificados neste estudo.

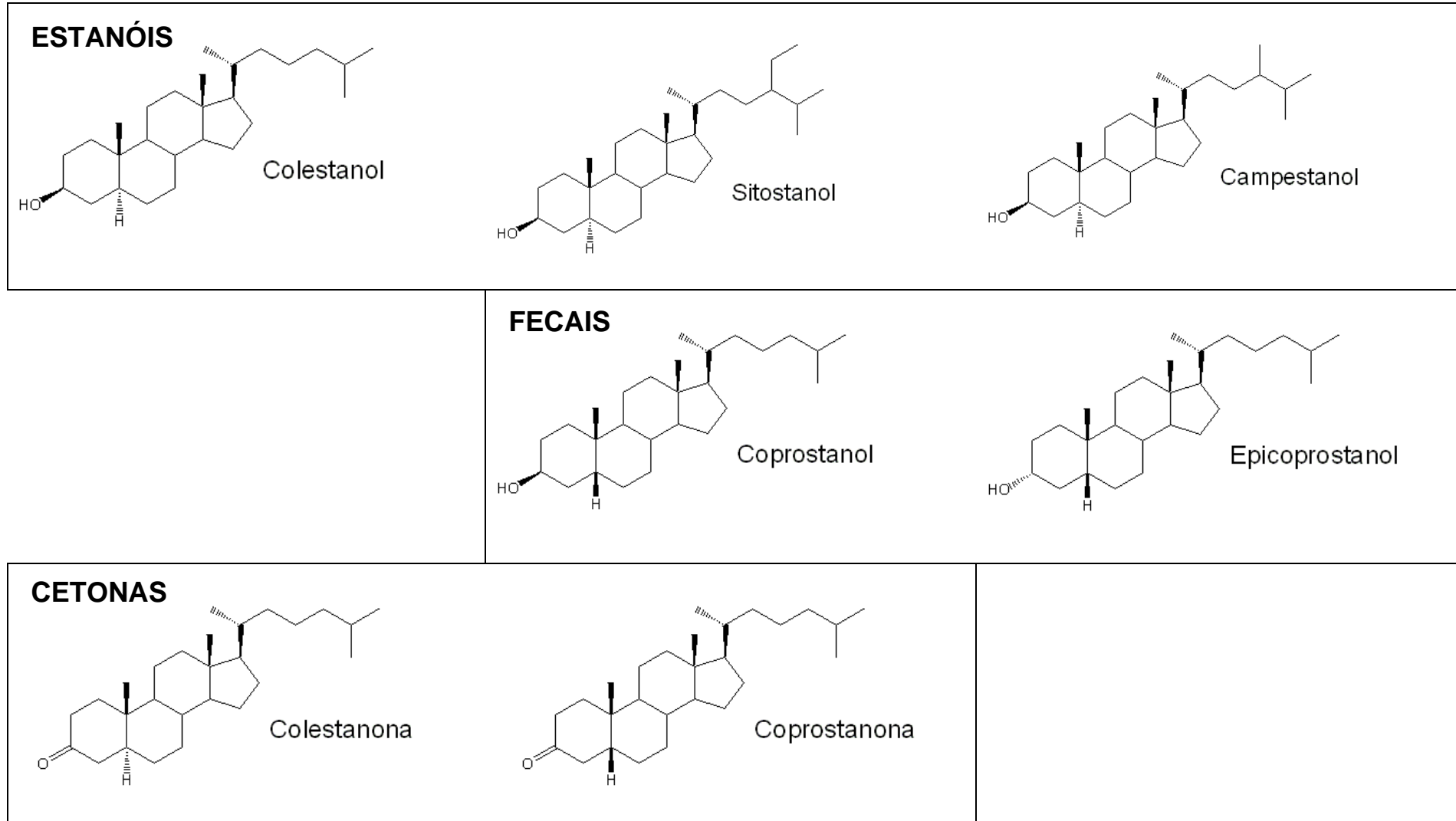


Figura 5: Estruturas químicas dos esteróis insaturados quantificados neste estudo.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. DESCRIÇÃO DAS CONDIÇÕES GERAIS

O sistema estuarino lagunar Mundaú Manguaba, também conhecido como Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM), é localizado no litoral médio do Estado de Alagoas, região Nordeste do Brasil (Figura 6). Ele compreende duas lagoas e os canais que as conectam entre si e com o mar, delimitado pelas coordenadas latitudinais 9°35'S e 9°47'S e longitudinais 35°44'W e 35°48'W.

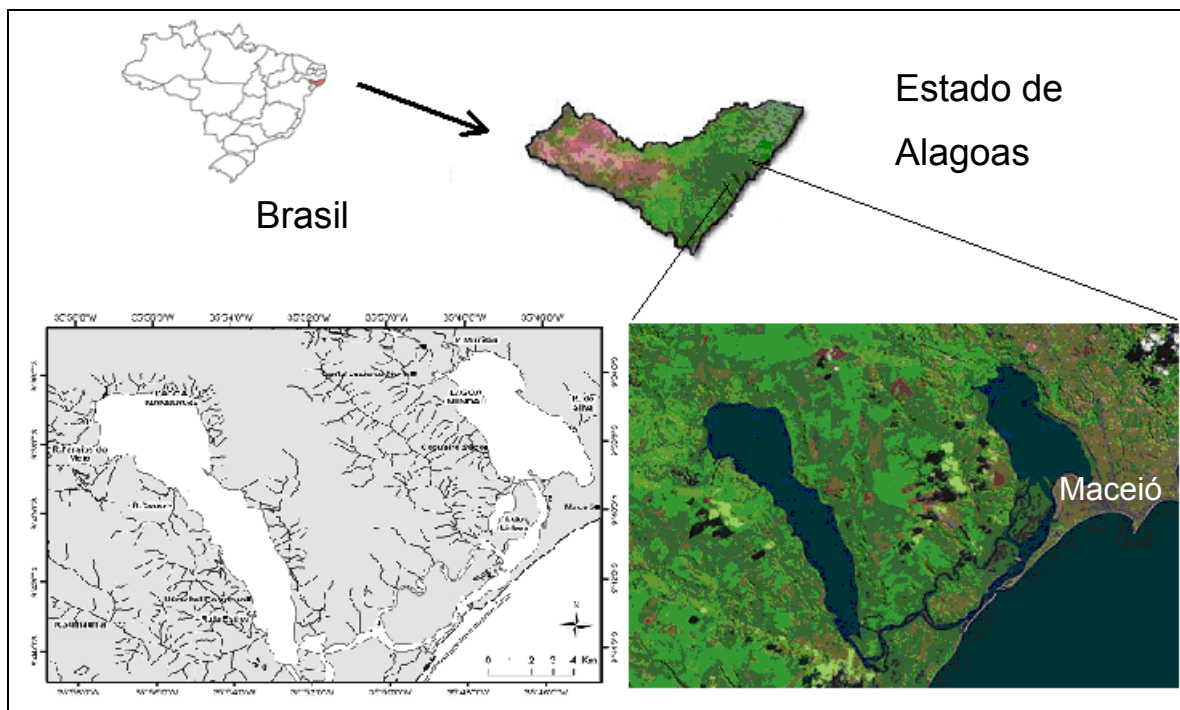


Figura 6: Localização da área de estudo no contexto nacional. Fonte: EMBRAPA (2008).

As duas lagoas foram constituídas pelo barramento da foz dos rios Mundaú e Paraíba por deposição dos sedimentos marinhos e o consequente afogamento de seus leitos (ANA, 2006), quando o nível do mar subiu no Holoceno (OLIVEIRA et al., 1993).

Os principais rios que drenam para a Lagoa Manguaba são os rios Paraíba do Meio e Sumaúma, e o Rio Mundaú é a principal fonte fluvial para a lagoa de mesmo nome. A importância no aporte dessas entradas de água doce para as lagoas varia sazonalmente, de acordo com as épocas seca e chuvosa (OLIVEIRA et al., 1993).

O sistema originalmente era rodeado por uma vegetação de mata atlântica, incluindo-se ainda os tabuleiros (Formação Barreiras do Terciário), manguezais e vegetação de restinga (ANA, 2006).

Lagunas costeiras como essas são ecossistemas particularmente vulneráveis por causa do longo tempo de residência de suas águas. A pequena profundidade da lâmina d'água e o estreito canal de ligação com o mar proporcionam uma limitação na troca da água em função da dissipação da energia da maré nos canais de acesso ao oceano (OLIVEIRA *et al.*, 1993). As principais características do CELMM se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Características principais do CELMM segundo (OLIVEIRA *et al.*, 1993), exceto ¹(ANA, 2006); ²(TENÓRIO *et al.*, 1979); ³(VILLELA, 1998)

Característica à montante	encostas dos tabuleiros, Formação Barreiras, alt máx 120-130m		
Localização	9°35'S e 9°47'S; 35°44'W e 35°48'W		
Rios	Mundaú	Paraíba do Meio	Sumaúma
Bacia de drenagem (km ²)	4126	3330	406
Descarga média diária m ³ s ⁻¹	35 (1-495)	23 (1-528)	5 (0-76)
Características das lagoas	Mundaú	Manguaba	
	mesohalina	oligohalina	
	maior influência marinha e urbana	maior influência fluvial e cana	
Tempo de residência (dias)	16	36	
Área da lagoa (km ²)	24	43	
Área dos canais (km ²)	12		
Área total do sistema	81		
Profundidade média	2m		
Temperatura da água	25-31°C		
Veloc. corrente maré	0,5-0,7m.s ⁻¹		
Maré semi-diurna	Amplitude: 1,4m Porto de Maceió; dissipação: 88% Mundaú e 98% Manguaba		
Estação chuvosa	Maio-Agosto, ppt máx = 275mm.mês ⁻¹ , vento SE, 6ms ⁻¹		
Estação seca	Dezembro-Março, ppt mín = 34mm.mês ⁻¹ , vento E, 6ms ⁻¹		
Pluviosidade média anual ²	1654mm		
Evaporação média anual ²	1109 mm		
Fontes poluição	Múltiplos impactos; descarga fluvial de produtos da indústria da cana; esgotamento sanitário de Maceió (600.000hab)		
Recurso explorado ³	molusco sururu (<i>Mytella charruana</i>) em bancos de croas em Mundaú		
Pescadores ¹	5.000		
Habitantes no entorno ¹	260.000		

Fontes: OLIVEIRA *et al.* (1993), exceto ¹(ANA, 2006); ²(TENÓRIO *et al.*, 1979); ³(VILLELA, 1998)

As principais atividades econômicas realizadas no interior dessas lagoas são turismo e a pesca artesanal de espécies de camarão e peixes, bem como o sururu (*Mytella falcatta*) o qual possui grande importância para a população de baixa renda dessa região (VILLELA, 1998). Este invertebrado, com habitat preferencial na região mesohalina, é encontrado apenas na Lagoa Mundaú e nos canais.

3.2. IMPACTOS AMBIENTAIS SOBRE O SISTEMA AQUÁTICO

A apropriação dos recursos naturais compreendidos nas bacias hidrográficas do sistema lagunar em questão vêm causando desmatamento da vegetação desde que as atividades antrópicas foram implantadas. Dentre elas, destacam-se a monocultura da cana-de-açúcar e o desenvolvimento urbano desordenado.

No entorno do CELMM e em suas bacias hidrográficas estão presentes diversas cidades, incluindo a capital do estado, Maceió, as quais sofreram um processo de crescimento desordenado. Além disso, uma série de atividades industriais se fazem presentes nos entornos (indústria canavieira, com unidades produtoras de açúcar e/ou álcool; Pólo Cloro-álcool-químico, fábricas de fertilizantes, laticínios, pedreiras e cerâmicas), bem como atividades de mineração e exploração agrícola, a pecuária, matadouros e a monocultura da cana-de-açúcar (ANA, 2006).

O crescimento dessas atividades por sua vez requer cada vez mais a utilização dos recursos naturais da região, e isso acontece sem um acompanhamento das consequências que essa demanda pode causar ao ecossistema natural. A partir da compreensão do processo de exploração desses recursos ambientais, presentes na área do CELMM e em suas bacias hidrográficas, é possível relacionar um conjunto de problemas ambientais perfeitamente configurados, dentre os quais cabe mencionar:

- poluição hídrica, em especial por esgotos domésticos, despejos industriais e resíduos agrícolas como fertilizantes e agrotóxicos, contaminando o solo, o lençol freático, os rios e as lagoas;
- assoreamento acelerado dos rios, lagoas, canais e barra, com deposição de sedimentos;
- queima, corte e aterro de manguezais;
- destruição progressiva de dunas e restingas;
- ocupação das encostas dos tabuleiros;
- redução dos estoques e contaminação dos pescados;
- parcelamento inadequado do solo e construções impróprias nas orlas marítimas e lagunar;
- isolamento de acessos às praias por empreendimentos privados;
- ocupação irregular de terrenos de marinha;
- ocupação de áreas de risco (inundáveis, encostas, alta tensão e dutovias);

- tráfego desordenado de embarcações de recreio e lazer;
- deterioração do patrimônio cultural (ANA, 2006).

Em relação ao problema do crescimento urbano, podemos visualizar a relação das principais sedes municipais presentes nas diferentes bacias hidrográficas, as quais drenam para o destino final comum, o sistema lagunar Mundaú-Manguaba na Figura 7.



Figura 7: Bacias contribuintes ao CELMM. Fonte: (ANA, 2006)

Além dos problemas relacionados à crescente urbanização desordenada dos entornos, a atividade da monocultura açucareira é uma outra forçante atropica a se destacar. Através da Figura 8 podemos observar nas áreas em branco o quanto essa atividade é amplamente difundida nas imediações do sistema.

A cana-de-açúcar, objeto de produção dos latifúndios da bacia de drenagem do local, é uma planta angiosperma monocotiledônea gramínea da família Poaceae. Esta família botânica inclui as gramas agrícolas, as plantas mais cultivadas no mundo, para a produção de grãos e alimentos (cereais como arroz, milho, trigo e cevada, além de cana-de-açúcar e bambu).

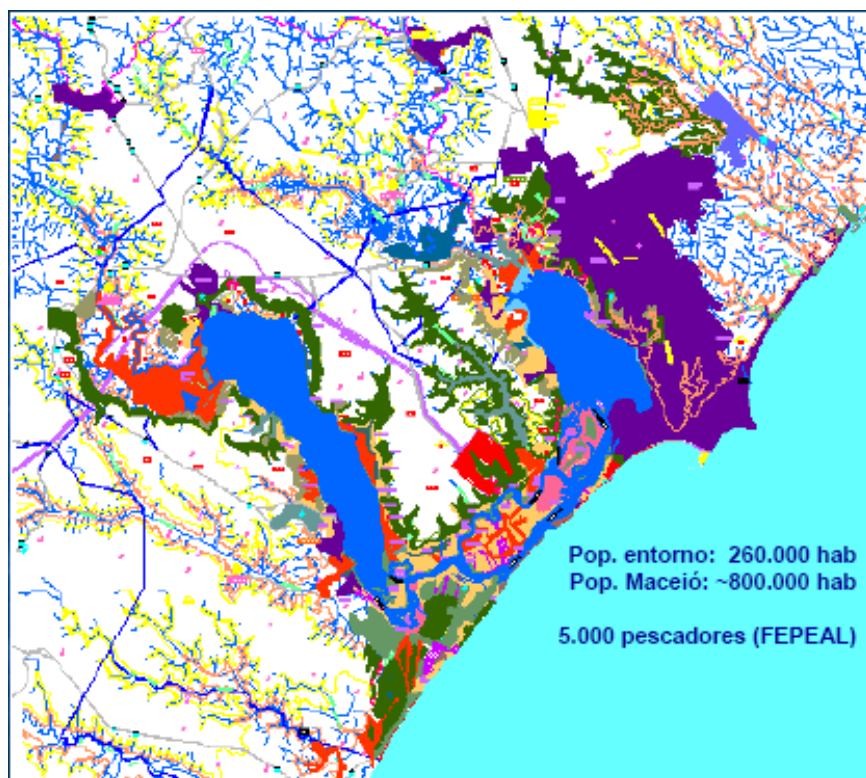


Figura 8: Mapa ambiental do CELMM. Áreas em branco: cultivo da cana. Áreas em roxo: cidades, sedes municipais, arruamentos. Áreas em verde: Mata Atlântica ou manguezais; áreas em vermelho: brejos. Fonte: (ANA, 2006)

Provavelmente parte da contaminação do sistema aquático em questão é oriunda da atividade canavieira, a qual é uma das principais responsáveis pela poluição que afeta diversas bacias hidrográficas em função da utilização dos corpos d'água para o lançamento dos seus rejeitos (ver área da cana, Figura 8). Este problema é ainda mais agravado em função do grande número de unidades implantadas e da pequena vazão dos corpos receptores. Isso se torna crítico em virtude da época de maior atividade das indústrias ser no verão, quando há uma maior estiagem (MEDEIROS, 1996). O autor citado relata uma mudança drástica na qualidade da água do rio Mundaú durante o verão de 1993/1994 (aumento dramático na DBO, DQO e amônia, com oxigênio dissolvido atingindo zero), em função da intensa atividade das diversas usinas canavieiras instaladas nas margens do manancial. Essa queda na qualidade ambiental ocorreu devido a introdução do vinhoto ou vinhaça, que é o principal efluente resultante desta atividade agro-industrial em função da quantidade produzida no processo de destilação do álcool (SOBRAL *et al.*, 1988) e do seu alto potencial poluidor devido à elevada carga orgânica (MEDEIROS, 1996).

Trabalhos realizados em outros sistemas costeiros no nordeste brasileiro que sofrem com a indústria da cana revelam os mesmos problemas relacionados à poluição orgânica (SILVA *et al.*, 1994; WATANABE *et al.*, 1994). Entretanto, novas técnicas agrícolas de reutilização do vinhoto nos

canaviais vêm sendo implementadas tanto para reduzir a sua introdução nos corpos hídricos e sua conseqüente contaminação, quanto para reduzir o uso de fertilizantes minerais através da oferta de nutrientes essenciais à nutrição da própria cana (SOBRAL et al., 1988). Os autores realizaram um ensaio nos solos de Pernambuco e Rio Grande do Norte com adição de doses crescentes de vinhaça com complementação nitrogenada, os quais mostraram respostas significativas no crescimento da gramínea, independente do tipo de solo.

Além do problema da indústria sucroalcooleira, (MOREIRA et al., 1993) comentam ainda a existência de indústrias de fertilizantes de fosfato e o despejo de esgoto doméstico não tratado como fontes de contaminação da Lagoa Mundaú. Os autores relataram o pH como sendo uma importante variável no controle da disponibilidade de fósforo sedimentar para a coluna d'água desta lagoa, bem como afirmam que o rio Mundaú é a principal fonte de fósforo para o estuário.

Uma das conseqüências desses problemas ambientais que causam fertilização das águas é a ocorrência de blooms algais favorecidos pela disponibilidade de nutrientes limitantes (como o fósforo) induzidos por essas atividades. Durante a estação seca, a poluição urbana e industrial produz freqüentemente florações das cianofíceas *Anabaena spiroides* e *Microcystis aeruginosa*, podendo atingir concentrações de 800 µg/L de clorofila *a* (MEDEIROS, 1998; MELO-MAGALHÃES et al., 1998). Isso acontece em decorrência de um prolongamento no tempo de residência das águas, que gera a permanência de águas eutrofizadas com um conseqüente aumento da produção primária, sendo este suficiente para haver a depleção das concentrações de oxigênio dissolvido causando a mortalidade de peixes (OLIVEIRA et al., 1993).

No entanto, as trocas na interface sedimento-água forçadas pela ação das correntes geradas pelos ventos em sistemas rasos como Mundaú-Manguaba também podem favorecer à disponibilidade de nutrientes limitantes (como o fósforo) que tenham sido estocados no sedimento, promovendo blooms algais e eutrofização (MOREIRA et al., 1993).

Todos os problemas e conseqüências dos problemas citados que causam a degradação ambiental das lagoas afetam por fim a população local. Além da população subsistir por meio de atividades como a pesca e aqüicultura – aproximadamente 13.000 toneladas de pescado por ano (IBAMA, 2000), a contaminação ambiental pode gerar problemas de saúde pública na região. Alguns autores (NORMANDE et al., 1998; VILLELA, 1998) relataram valores de coliformes fecais acima do limite considerado aceitável para saúde humana em mexilhões bentônicos do sistema aquático, como o sururu. Pouco se sabe sobre a utilização e o destino final de agrotóxicos utilizados nas áreas agrícolas que drenam para esse sistema aquático.

Além disso, a degradação do ambiente natural constitui uma perda paisagística e conseqüentemente turística para a região.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM

Para o recolhimento de amostras representativas das possíveis fontes e concentrações de material no sistema, adotou-se a estratégia de amostrar-se sedimentos superficiais nos seguintes locais: ao longo do eixo longitudinal de ambas as lagoas Mundaú e Manguaba, em seus canais de ligação ao mar, nos principais rios que drenam material para o interior das lagoas e uma amostra de solo do canavial.

Esta campanha compôs a primeira mobilização do projeto POLCAMAR, nos dias 8 e 10 de agosto de 2006. A coleta aconteceu no inverno, época com predomínio de chuvas. De fato durante a estadia no local foram observadas chuvas fortes e esparsas. Isso pode caracterizar de antemão que o sistema teve um grande aporte de água doce e de escoamento superficial por parte das suas bacias de drenagem, gerando num primeiro momento incremento na entrada de nutrientes com um consequente *bloom* algal, e posteriormente uma diluição maior das águas eutrofizadas em decorrência da continuidade das chuvas (Knoppers, com. pess.)

A Tabela 4 enumera todas as estações de amostragem (n=31) georeferenciadas com o auxílio de um GPS portátil Garmin II, juntamente com a localização, a data de amostragem e as principais características da estação. As mesmas podem ser visualizadas no mapa georreferenciado na Figura 9. Maiores informações encontram-se em Nazário (2008).

Em campo, utilizou-se um busca-fundo do tipo Van-Veen para realizar a coleta dos sedimentos superficiais (cerca de 5cm). A seguir, as amostras de sedimento foram acondicionadas em recipientes de alumínio previamente descontaminadas e armazenadas em freezer no laboratório após retirada de uma alíquota para a análise de parâmetros físicos dos sedimentos.

Foram medidos também *in situ*, utilizando-se uma multissonda (Fa. Yellow Springs Instruments, YSI 6600D com leitor 650 MDS) parâmetros físico-químicos na coluna d'água: Oxigênio Dissolvido (OD), Salinidade (sal), potencial Hidrogeniônico (pH), Temperatura (T°C), Condutividade, Clorofila *a*, Turbidez (NTU) e profundidade da lâmina d'água (prof.).

Tabela 4: Código, data, localização e observações gerais das amostras coletadas.

Datum: WGS-84.

<i>Local</i>	<i>Amostras</i>	<i>Data da</i>	<i>Localização</i>			<i>Observações</i>	
	<i>Sedimento/Solo</i>	<i>Amostragem</i>	<i>latitude</i>	<i>Longitude</i>			
	101	8/8/2006	9°	37' 2,2	35°	57' 23	
	102	8/8/2006	9°	36' 41	35°	56' 57,3	Manguaba, saída do Rio PMeio
	106	8/8/2006	9°	37' 44,4	35°	56' 25,1	
	104	8/8/2006	9°	36' 56,2	35°	55' 25,1	
	108	8/8/2006	9°	38' 15,3	35°	55' 24,1	
Lagoa	110	8/8/2006	9°	39' 18,1	35°	55' 2,6	
Manguaba	113	8/8/2006	9°	39' 58,7	35°	54' 14,3	
	116	8/8/2006	9°	40' 52,3	35°	53' 41,3	
	119	8/8/2006	9°	41' 47,6	35°	53' 10,9	
	122	8/8/2006	9°	42' 56,1	35°	52' 58,4	
	124	8/8/2006	9°	43' 36,4	35°	53' 3	Saída do Rio Sumaúma
	125	8/8/2006	9°	44' 6,9	35°	52' 46	Próximo aos Canais
	302	10/8/2006	9°	35' 51,1	35°	47' 52	Saída do Rio Mundaú
	303	10/8/2006	9°	36' 35,8	35°	47' 10,1	
Lagoa	304	10/8/2006	9°	37' 31,3	35°	46' 32	
Mundaú	305	10/8/2006	9°	37' 56,4	35°	45' 20,1	
	306	10/8/2006	9°	38' 19,7	35°	45' 52,8	
	307	10/8/2006	9°	38' 46,8	35°	46' 40,4	
	308	10/8/2006	9°	39' 3,3	35°	44' 55,9	Próximo a Maceió
	309	10/8/2006	9°	39' 55,5	35°	45' 59,6	
	310	10/8/2006	9°	41' 27	35°	46' 43,3	
	311	10/8/2006	9°	40' 56,7	35°	47' 30,6	
Canais	312	10/8/2006	9°	42' 15	35°	47' 17	
	313	10/8/2006	9°	42' 50	35°	48' 12	Desembocadura
	314	10/8/2006	9°	43' 41	35°	48' 49	
	315	10/8/2006	9°	43' 32,4	35°	50' 25,2	
	301	10/8/2006	9°	35' 12,3	35°	49' 2,7	Rio Mundaú
Rios	127	8/8/2006	9°	35' 46	35°	0' 18,5	Rio Paraíba do Meio
	316	10/8/2006	9°	43' 26,2	35°	56' 42,5	Rio Sumaúma, antes da Usina
	317	10/8/2006	9°	43' 40	35°	56' 19,4	Rio Sumaúma, após a Usina
Solo	126	8/8/2006	9°	40' 59,6	35°	57' 38,6	Cana com 200 cm de altura

Fonte: Nazário (2008).

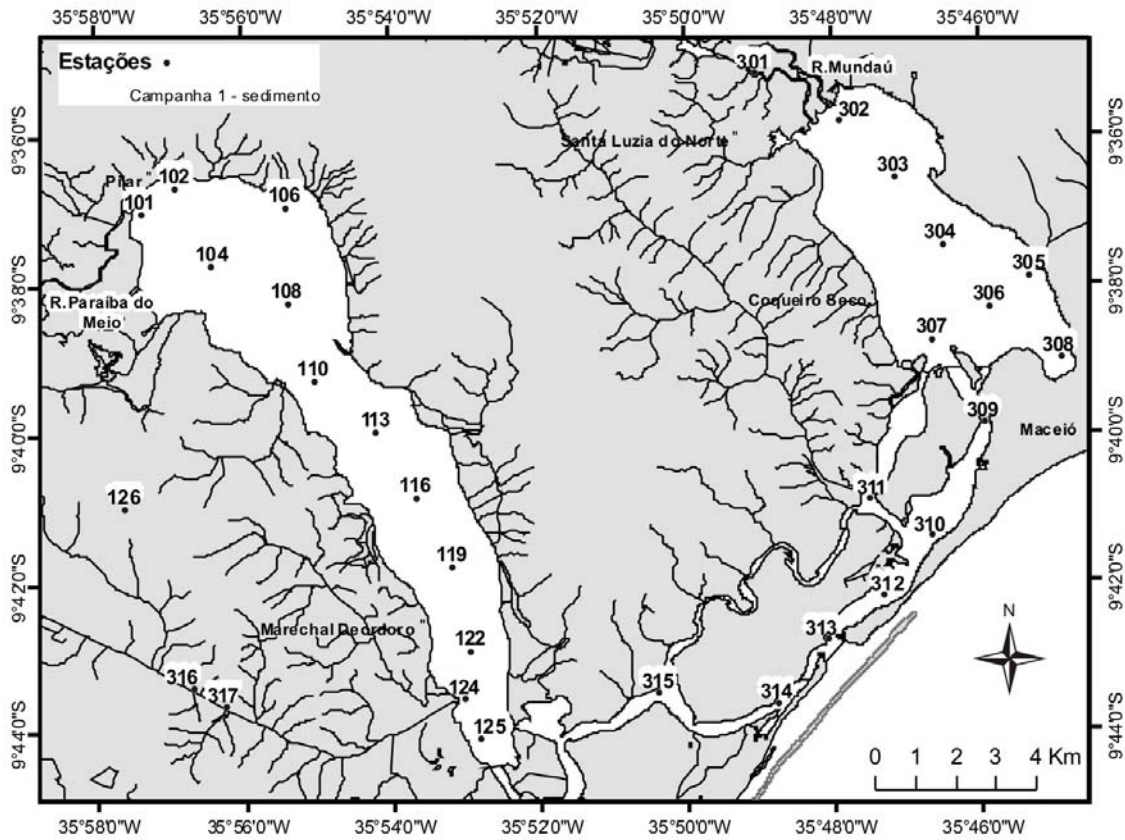


Figura 9: Estações (n=31) de medições *In Situ* de parâmetros físico-químicos e das coletas de água e sedimentos no Sistema Estuarino-Lagunar de Mundaú-Manguaba, Alagoas. As fontes fluviais abordadas foram os rios Mundaú, Paraíba do Meio e Sumaúma. Obs: O ponto 127 no trecho jusante do rio Paraíba do Meio não está incluído no mapa. O ponto 126 representa amostra de solo dentro do canal.

Uma descrição da seqüência das etapas de trabalho, contendo os parâmetros a serem analisados e os posteriores tratamentos dos dados, se encontra resumida na Figura 10.

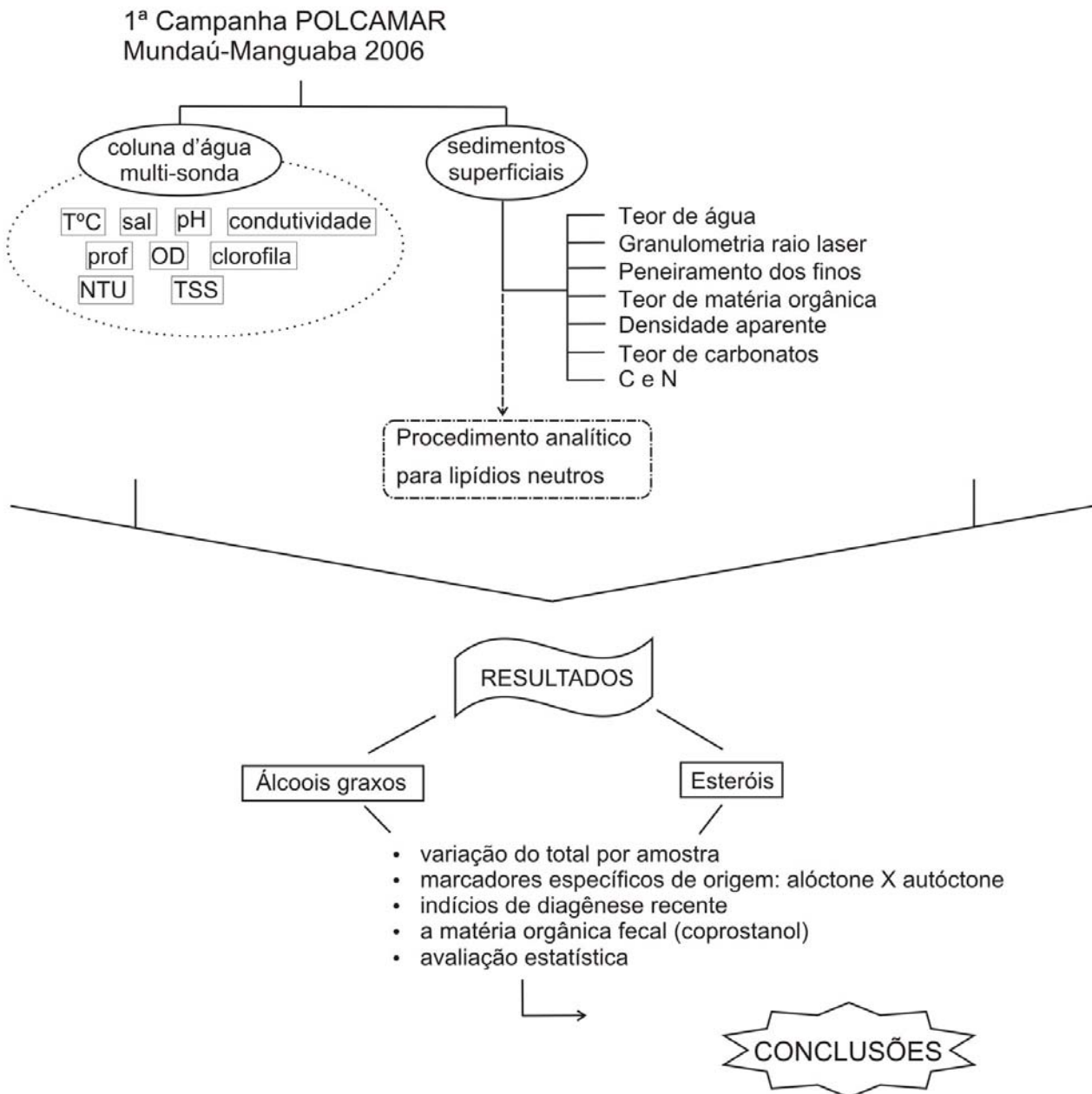


Figura 10: Fluxograma das etapas do projeto.

4.2. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS PÓS-CAMPO

Antes de congelar as amostras no laboratório, retirou-se uma alíquota de amostra em um volume conhecido para determinação da densidade e umidade. Assim, as amostras foram congeladas para proporcionar uma boa conservação das condições originais durante o transporte das mesmas até o posterior processamento em laboratório.

Uma vez descongeladas, as amostras foram homogeneizadas e submetidas aos métodos resumidamente descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Métodos dos diferentes parâmetros abordados.

Parâmetro	Descrição do método	Referência
Teor de água	Pesagem antes e depois de secas a 60°C durante 72h.	(MÜLLER, 1967)
Granulometria	Oxidação da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio, lavagem com água destilada e adição de agente dispersante hexametáfosfato (20g/L). Analisador de partículas a laser (CILAS 1064).	(MÜLLER, 1967)
Fracionamento < e > 63µm	Peneiramento úmido	(MÜLLER, 1967)
Teor de matéria orgânica	Perda por ignição em mufla a 450°C por 10h.	(MÜLLER, 1967)
Teor de carbonatos	Lavagem com HCl 1M de um dia para o outro, centrifugação, secagem e peso antes e depois.	(MÜLLER, 1967)
TLE (Total de Lipídios Extraídos)	Pesagem de uma alíquota de 6µl da amostra já extraída (método gravimétrico)	

4.3. PROCEDIMENTO LABORATORIAL DESENVOLVIDO NO LAGOM – LABORATÓRIO DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA MARINHA (UERJ)

O desenvolvimento metodológico foi feito por etapas, iniciando-se por análises mais simples que fornecem dados elementares sobre a matéria orgânica no sedimento, passando aos métodos mais complexos, desenvolvidos para obter as frações moleculares que são o objeto deste estudo: álcoois lineares e esteróis.

4.3.1. Determinação do Carbono Orgânico e Nitrogênio total

O analisador elementar de carbono e nitrogênio obtém, através de combustão a seco, o total desses elementos contidos na amostra analisada. Desta forma, é necessário que as amostras sejam descarbonatadas de modo a se remover o sinal do carbono inorgânico e mineral, pois o objetivo é a detecção apenas da fração de carbono orgânico.

A descarbonatação foi feita usando-se cerca de 5g de sedimento com HCl 1M controlando-se o pH com o auxílio de fitas medidoras (Merck®) em torno de 2, tanto para se evitar as perdas da fração mais solúvel de matéria orgânica que acontece em pH mais ácido, como para garantir a remoção do carbono mineral, detectado em pH mais básico. Para garantir que a reação atingiu o equilíbrio e consumiu todo o carbonato das amostras, deixou-se as mesmas em uma mesa agitadora que garantisse sua homogeneização por aproximadamente 12 horas (de um dia para o outro). No dia seguinte, separou-se a fase aquosa e ácida do sedimento por centrifugação (3000rpm por 10 minutos), com 3 lavagens sucessivas com água deionizada para a retirada do excesso de ácido do sedimento descarbonatado. Em seguida, as amostras de sedimento foram secas em estufa a 60°C por 72 horas, maceradas e conduzidas à pesagem em balança digital com precisão de seis casas decimais (Mettler Toledo® AT21 comparador) de uma alíquota de 5 a 10 mg, para detecção do carbono e nitrogênio.

A preparação da coluna do analisador elementar deve ser feita previamente, de acordo com o esquema da Figura 11. Os reagentes foram adicionados na coluna de quartzo de acordo com a sequência descrita: lã de quartzo, cobre granular (confeccionado através do corte de fios de cobre em pedaços de 1mm), lã de quartzo; óxido de cromo (0,85 a 1,7mm – AEB 1004 da Alpha®) e lã de quartzo, sucessivamente. O gás carreador utilizado na análise foi o Hélio e o gás utilizado na combustão a seco foi o Oxigênio (ambos da marca AGA®). Com a coluna pronta, o aparelho foi aquecido até 1000°C, temperatura de execução desta análise.

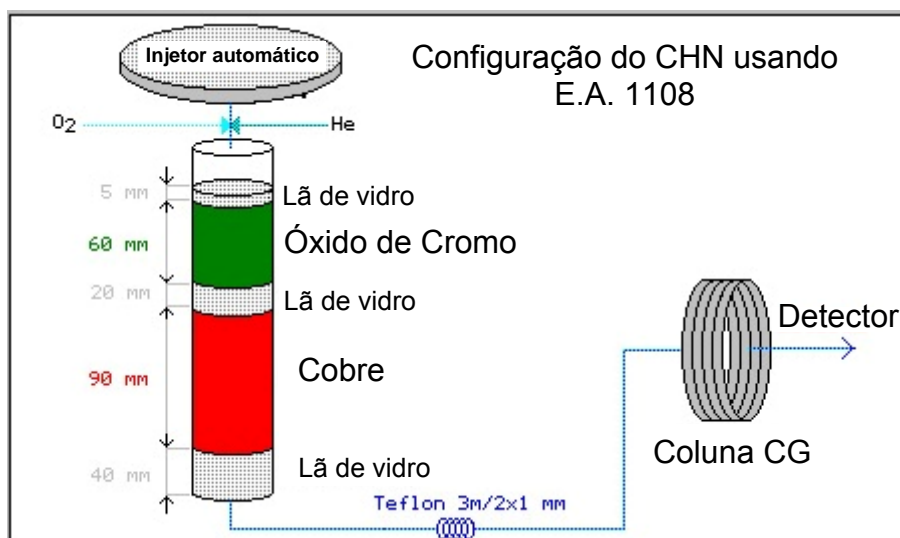


Figura 11: Esquema da coluna do analisador elementar Carlo Erba modelo 1110. O software utilizado foi o Eager 200 for Windows version 1.02, Maio 1997.

Todas as amostras e padrões a serem analisados devem ser pesados dentro de uma cápsula de estanho com dimensões 8 x 5 mm própria para tal, a qual deve ser bem fechada até atingir um volume mínimo, que possa ser colocado no carrossel de análise do instrumento.

Previamente à análise das amostras, foi realizada uma curva de calibração composta de 2 brancos e 5 concentrações (0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 1,7 mg) feitos através da pesagem do padrão Acetanilida (AR 1053 da Alpha®). Foram considerados os mesmos limites de detecção (LD) calculados por Gebara (2006), para o mesmo equipamento, sendo os valores em percentual de massa iguais a 0,06% para o carbono e 0,01% para o nitrogênio. Com isso observou-se que todas as amostras tiveram sua composição elementar acima do limite de detecção, que no caso desta análise, é igual ao limite de quantificação (LQ).

Para garantir-se um controle analítico da qualidade e exatidão das análises químicas, o aparelho foi inicialmente calibrado com uma dada massa (com teor de carbono conhecido) de padrão de acetanilida analisado em quintuplicata, além de 2 brancos. A quantificação foi feita automaticamente pelo instrumento, considerando a área do pico gerado para cada composto, e o fator de resposta. Além disso, foram feitas análises em duplicata de cerca de 2 mg de sedimento padrão PACS 2, com suas respectivas certificação e recuperação nesta análise (Tabela 6).

Tabela 6: Sedimento padrão PACS 2 com sua respectiva certificação, recuperação média do laboratório e leitura na análise feita neste trabalho.

PACS 2	Carbono %	Nitrogênio %
certificado	3,3	Não certific.
média lab	3,12	0,288
desv pad	0,232	0,011
leitura atual	3,03	0,30
recuperação %	92	104

Fonte: este trabalho.

4.3.2. Determinação de álcoois lineares e esteróis

Todas as etapas realizadas neste trabalho foram desenvolvidas conforme o protocolo do LaGOM-UERJ, que foram adaptadas de (SALIOT *et al.*, 1984) e, em última instância, de (CARREIRA, 2000). Inicialmente, foram feitos brancos e 4 replicatas de 2 amostras a fim de se validar todo o procedimento analítico.

Toda a vidraria, antes de sua utilização, passou por lavagem com solução de detergente (Extran® 5%, Merck), água da torneira e água destilada ou água Direct-Q®; secagem em estufa a 60°C; descontaminação em mufla a 450°C durante 5h, e/ou descontaminação com o uso de solventes (acetona, diclorometano e n-hexano).

A seguir, teremos a descrição de cada etapa necessária à serapação e purificação dos extratos das amostras, para sua análise no aparelho ao final do procedimento.

Extração: Cerca de 5-10g de sedimentos foram pesados; sulfato de sódio foi adicionado com homogeneização numa quantidade suficiente para retirada da água; o sedimento com sulfato foi transferido para filtros de papel, com posterior extração com 200ml de solução diclorometano:metanol (9:1) em sistemas de extração do tipo Soxhlet de um dia para o outro (cerca de 12 horas). Padrões subrogados foram adicionados com uma massa conhecida (10.290ng de C₁₉-OH e 10.800ng de androstanol) a fim de permitir um acompanhamento da recuperação de cada extrato durante todo o procedimento analítico.

Saponificação: Após a troca de solvente para metanol, adicionou-se 5ml de KOH_(aq) 3M em atmosfera de nitrogênio, e deixou-se as amostras 2 horas em banho de areia a 85°C. Transferiu-se então as mesmas para um banho de gelo por 20 minutos. Adicionou-se 5ml de água direct-q e 5ml de isoctano, agitando-se por 3 minutos. Após deixar as amostras descansando 30 minutos,

retomou-se a camada superior, que contém a fração dos lipídios neutros em isoctano, repetindo-se o procedimento de retomada 4 vezes.

Coluna para purificação dos extratos: Pequenas colunas com cerca de 2g de cobre ativado e sulfato de sódio foram feitas para retirada do enxofre e purificação dos extratos.

Derivatização: Após a troca de solvente para metanol, adicionou-se 500µl de acetonitrila e 100 µl de BSTFA para reagir com a amostra em estufa a 80°C durante 30 minutos. Nesta etapa, os alcanóis e esteróis da fração neutra foram derivatizados por transformação em éteres de trimetilsilil. Por fim, após avolumar-se a amostra a 1ml, retirou-se uma alíquota de 600µl e avolumou-se a mesma a 500 µl. Em seguida, adicionou-se aproximadamente 2500ng do padrão interno colestano em solução para quantificação.

Análise cromatográfica: Os alcoóis lineares e esteróis, ambos como éteres de trimetilsilil, foram identificados e quantificados exclusivamente por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de massas (CG/EM ou GC/MS), utilizando as condições resumidas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições instrumentais para determinação de alcoóis lineares e esteróis.

Equipamento	ThermoFinnigan, modelo Focus/DSQ, com injetor AS3000
Condições do cromatógrafo	
Coluna	HP-5 (30 m, 0,32 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	60 °C/1,0 min; 20°C/min até 220°C; 1,0 °C/min até 280 °C e 10°C/min até 300°C, com isoterma de 5 min.
Injeção	<i>splitless</i> ; 280 °C. Tempo total = 74 min.
Gás de arraste	He (1,4 mL min ⁻¹)
Volume de Injeção	1 µL
Condições do detector:	
- linha de transferência	300 °C
- fonte	200 °C
- modo de operação	<i>full scan</i> (50-850 amu); impacto eletrônico (70eV)
- multiplicadora	1124 V
- taxa de aquisição	0,9775 scan/seg; 500.0 amu/seg; tempo scan: 1,02 seg

Fonte: este trabalho.

O método resumido pode ser visualizada no fluxograma da Figura 12.

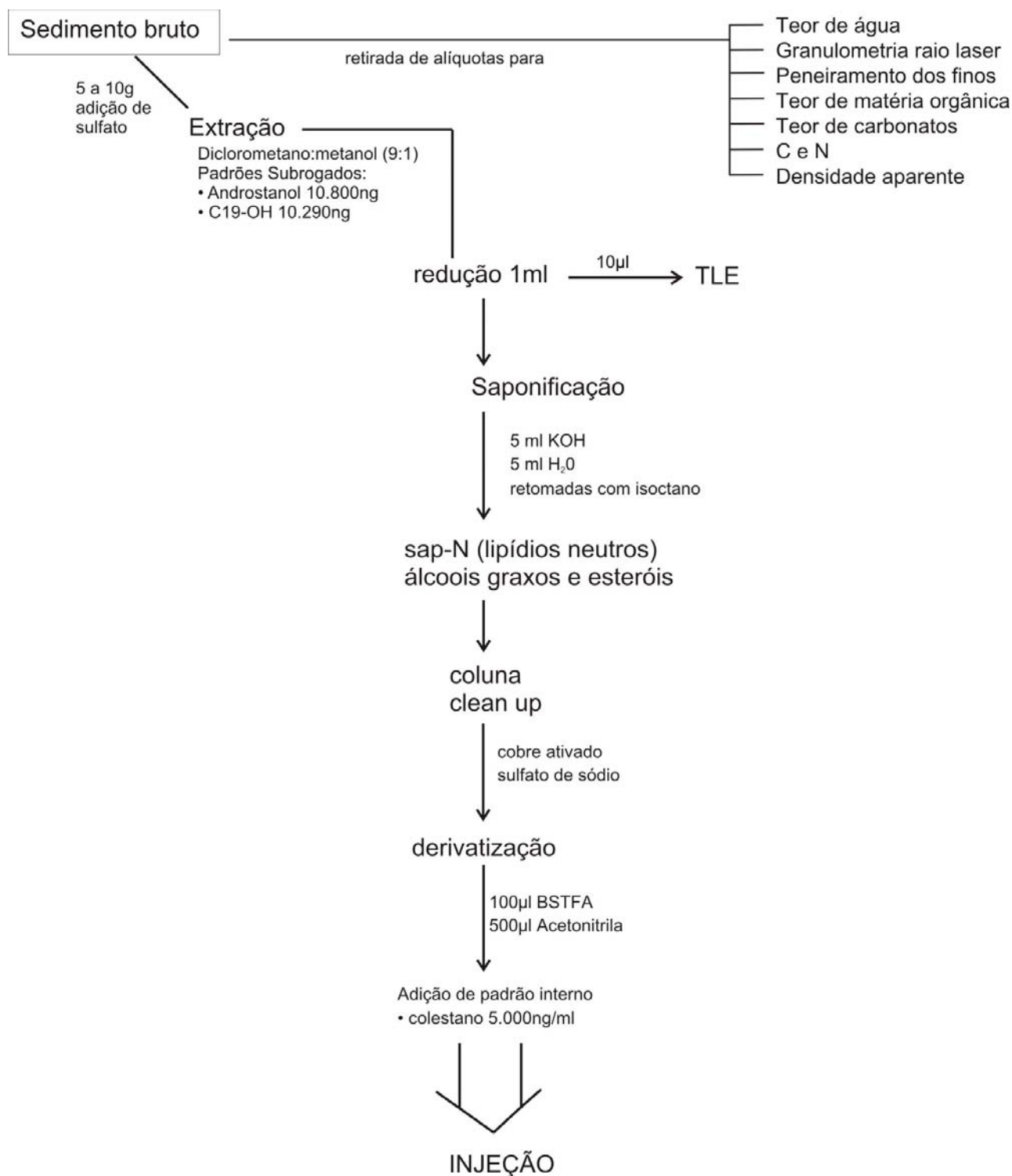


Figura 12: Fluxograma do procedimento analítico empregado nesse trabalho.

Para a determinação qualitativa, inicialmente trabalha-se com a identificação dos compostos pelo seu tempo de retenção, através do cromatograma de varredura total (full scan). Para os álcoois lineares, foi utilizado o cromatograma massas de fragmentação do íon 103 m/z , peculiar no padrão de fragmentação dessas moléculas. Além disso, cada álcool linear tem um íon típico específico, utilizado para corroborar sua identificação feita pelo tempo de retenção. A Tabela 8 relaciona os álcoois lineares com seus respectivos íons típicos e tempo de retenção característico.

Tabela 8: Relação dos íons diagnósticos (m/z) respectivos e dos tempos de retenção característicos de cada álcool linear e fitol.

Composto identificado	Íon diagnóstico para identificação	Tempo de Retenção (min)
C14-OH	271	8.6
C16-OH	299	9.7
C18-OH	327	11.24
Fitol	143	11.47
C19-OH (subrogado)	341	12.34
C20-OH	355	13.71
C21-OH	369	15.38
C22-OH	383	17.51
C23-OH	397	20.8
C24-OH	411	23.12
C25-OH	425	26.6
C26-OH	439	30.51
C27-OH	453	34.72
C28-OH	467	39.24
C29-OH	481	43.93
C30-OH	495	48.78
C31-OH	509	53.65
C32-OH	523	58.58

Fonte: Biblioteca de espectros (NIST) do instrumento.

A Figura 13 apresenta cromatogramas da amostra 308, escolhida por ser a que obteve maior incidência dos compostos identificados. No eixo x, o tempo de retenção, característico de cada molécula; no eixo y, sua abundância relativa. O primeiro cromatograma mostra a varredura total de 0 a 82 minutos, e o segundo constitui a reconstrução cromatograma de massa do íon 103 m/z , usado para quantificação da classe de compostos identificada na tabela anterior.

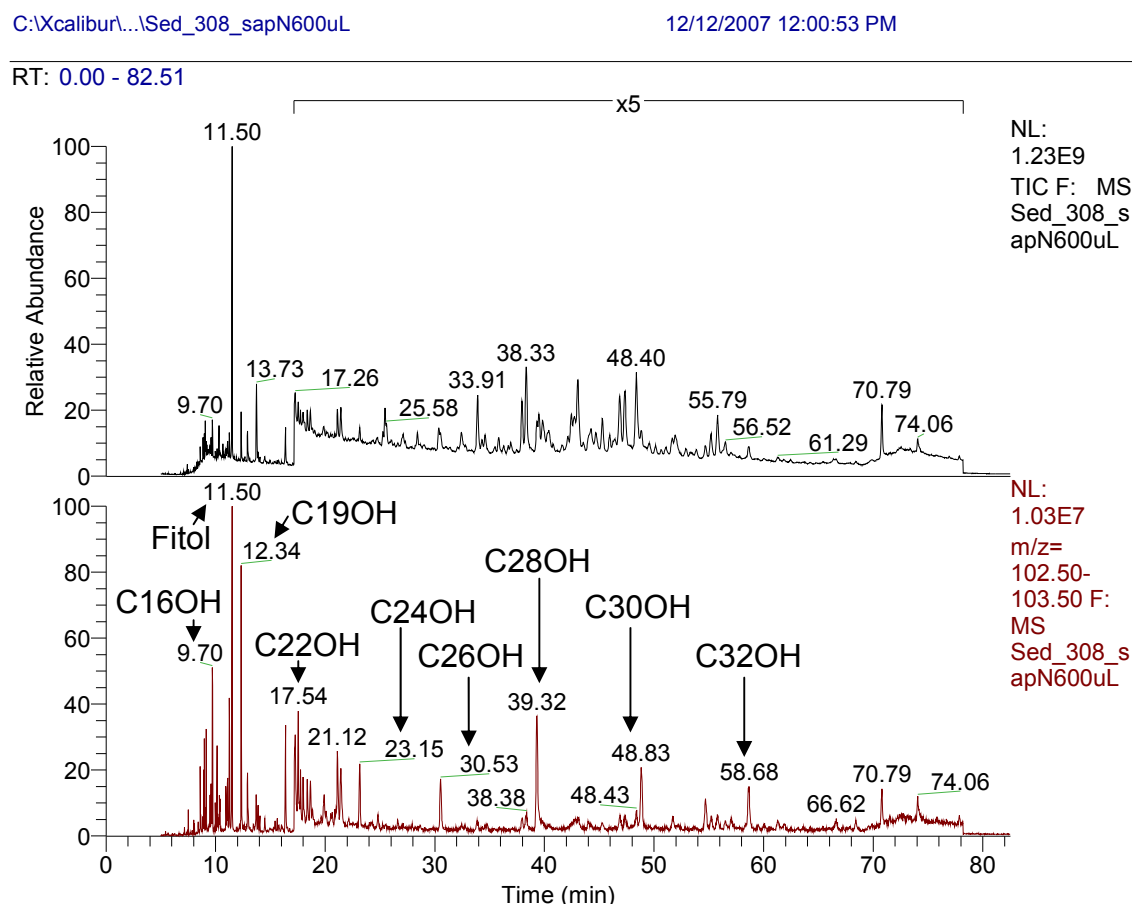


Figura 13: Cromatograma da amostra 308 com íons-chave para identificação e quantificação de alcoóis lineares e fitol. Acima, corrente total de íons (*TIC* ou *full-scan*) de acordo com os tempos de retenção de cada composto. Na parte inferior, reconstrução para o íon típico do álcool, com $m/z = 103$, que foi usado para quantificação.

Para os esteróis, o procedimento de identificação foi semelhante, de acordo com os tempos de retenção característicos, com corroboração através de íons-chave específicos de cada molécula. A Tabela 9 apresenta uma relação de todos os esteróis com seus respectivos tempos de retenção, além dos íons usados na quantificação.

Tabela 9: Tempos de retenção de cada esterol, e íons usados para quantificação.

Esteróis (TMS-éters)	abreviação	nome usado	Tempo de Retenção	Íon Quantificação
24-norcolesta-5,22-dien-3 β -ol	26 $\Delta^{5,22}$	24-nor-5,22	30.61	129+257
24-nor-5 α -colesta-22-en-3 β -ol	26 Δ^{22}	24-nor-5a	30.99	129+257
27-nor-24-metilcolestan-5,22dien-3 β -ol	27(nor) $\Delta^{5,22}$	27-nor	35.58	129
colesta-5,22-dien-3 β -ol	27 $\Delta^{5,22}$	dehidrocolesterol	36.27	129
colest-5-en-3 β -ol	27 Δ^5	colesterol	37.89	129+257
5 α -colestan-3 β -ol	5 α -27	colestanol	38.27	215
24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	28 $\Delta^{5,22}$	diatomsterol	39.85	129
24-metil-5 α -colesta-22-en-3 β -ol	28 Δ^{22}	diatomstanol	40.25	129
24-metilcolesta-5,24(28)dien-3 β -ol	28 $\Delta^{5,24(28)}$	metilenocolesterol	42.33	129
24-metilcolesta-5-en-3 β -ol	28 Δ^5	campesterol	42.61	129
24-metil-5 α -coletan-3 β -ol	5 α -28	campestanol	43.02	215
24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	29 $\Delta^{5,22}$	estigmsterol	44.19	129
24-etilcolesta-5-en-3 β -ol	29 Δ^5	sitosterol	46.83	129+359
24-etil-5 α -colestan-3 β -ol	5 α -29	sitostanol	47.26	215
4 α -23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol	30 Δ^{22}	dinosterol	48.3	129+359
5 β -colestan-3 β -ol	27 $\Delta^5\beta$	coprostanol	33.88	231
5 β -colestan-3 α -ol	27 $\Delta^5\alpha$	epicoprostanol	34.59	231
5 β -colestan-3-ona	5 β -27ona	coprostanona	35.51	231
5 α -colestan-3-ona	5 α -27ona	colestanona	37.44	231
Colestano (PI)			25.43	231
Androstanol (subrogado)			13.71	231

Fonte: Biblioteca de espectros (NIST) do instrumento.

A seguir (Figura 14), serão apresentados cromatogramas da amostra 308, escolhida por novamente ter obtido a maior abundância dos compostos identificados, no caso esteróis. No eixo x, o tempo de retenção, característico de cada composto; no eixo y, sua abundância relativa. O primeiro cromatograma mostra uma varredura entre 18 e 78 minutos, sendo que a maioria dos esteróis foi identificada entre 30 e 50 minutos. Os cromatogramas subsequentes apresentam reconstruções para os íons usados para quantificação (m/z) dos estanois (215), cetonas e esteróis fecais (231) e demais esteróis (129).

C:\Xcalibur...\Sed_308_sapN600uL

12/12/2007 12:00:53 PM

RT: 17.8 - 78.5 SM: 9G

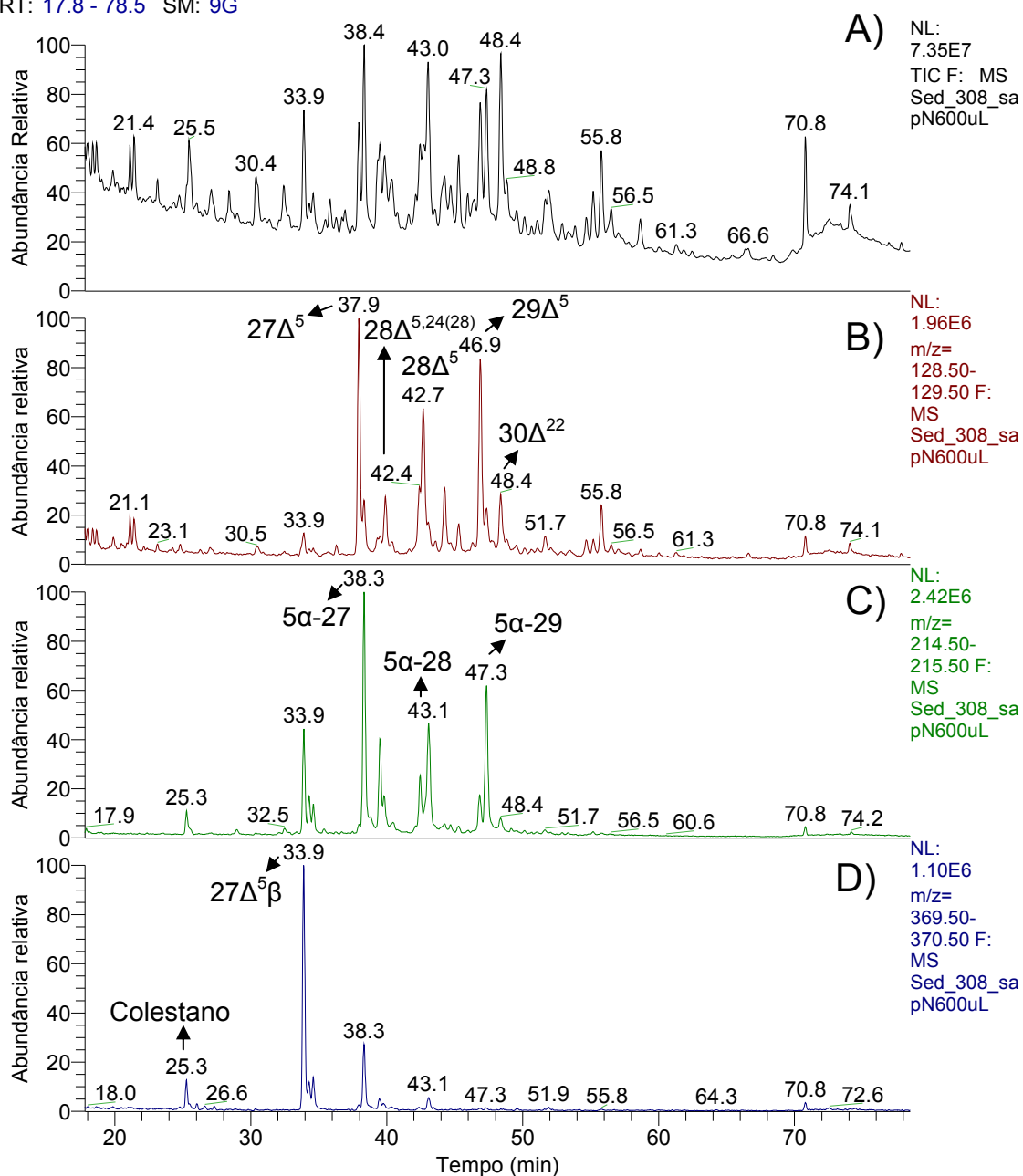


Figura 14: Cromatogramas de massas da amostra 308 com íons-chave diagnósticos para identificação e quantificação dos esteróis. Na parte superior (A), corrente total de íons (TIC ou full-scan) de acordo com os tempos de retenção de cada composto. Em B, C e D, reconstrução para os íons (m/z) típicos 129 (esteróis), 215 (estanoís), 370 (esteróis fecais e cetonas), usados na quantificação.

Curvas de calibração foram feitas com os padrões dos compostos especificamente encontrados a fim de quantificá-los individualmente. Para os compostos identificados que não possuem padrão, foram feitas medidas quantitativas através do mesmo íon usado para os

compostos com padrão disponível. Foi feita uma varredura (*Mass Range Scan*) de 50 a 800 m/z, e a quantificou-se pela integração das áreas relativa aos picos dos íons característicos de cada composto no seu tempo de retenção, considerando-se o fator de resposta relativo de cada composto.

O fator de resposta do aparelho corresponde a uma dada área quantificável para um analito com concentração conhecida, que é no caso o padrão interno (colestano). No caso, antes de injetar-se a amostra, adicionou-se colestano de forma a obter-se uma concentração de 5150ng/ml. Para os demais analitos, as áreas são medidas em relação à área do padrão interno em questão.

$$\text{FRR} = (\text{Área}_{\text{Composto}} / \text{Área}_{\text{PI}}) * (\text{Massa}_{\text{PI}} / \text{Massa}_{\text{Composto}})$$

Para calcular-se a concentração de cada analito em função do FRR e da concentração do padrão interno, utilizou-se a expressão a seguir:

$$\text{Concentração}_{\text{Composto}} = (\text{Área}_{\text{Composto}} / \text{Área}_{\text{PI}}) * (\text{Concentração}_{\text{PI}} / \text{FRR})$$

O cromatógrafo fornece os resultados do analito em ng/ml, os quais foram corrigidos pois a amostra foi concentrada 20% antes de ser injetada. Logo, divide-se o valor encontrado por 1,2 para ter-se a concentração real extraída para um volume de 1ml. Ademais, para retirar o efeito de possíveis contaminações de cada analito ao longo do procedimento, deve-se subtrair deste a concentração média dos brancos. Por fim, para se obter os resultados finais do analito em micrograma por grama de sedimento seco, multiplica-se o valor em ng por 1000 (μg) e divide-se pela massa em gramas de sedimento seco extraído ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sed}}$).

O limite de detecção e o limite de quantificação foram considerados equivalentes, dados como o primeiro ponto da curva de calibração (500 ng/ml) usado para identificar cada composto. Considerando-se que a massa média de sedimento seco extraído foi 3,4 g, temos que o limite de quantificação do método foi $0,147 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sed}}$.

Os percentuais de recuperação dos padrões subrogados tanto para o álcool ($\text{C}_{19}\text{-OH}$) como para o esterol (androstanol) foram satisfatórios. A média para o androstanol foi $93\% \pm 35\%$ (faixa de 58-128%), a qual pouco difere da faixa comumente considerada eficiente, que é 60-120%. Já para o $\text{C}_{19}\text{-OH}$ a média foi $67\% \pm 22\%$ (45-89%). A Tabela 10 mostra o percentual de recuperação dos padrões subrogados para todas as amostras.

A amostra 314 foi desconsiderada, pois ela obteve um percentual de recuperação muito baixo, bem como valores abaixo do limite de detecção para todos os compostos analisados. A amostra 305 pode ter sido alvo de contaminação ou erro na adição dos padrões subrogados, com recuperação muito acima do esperado para ambos os padrões. A amostra 101 foi perdida e não pôde ser refeita.

Tabela 10: Percentual de recuperação dos padrões subrogados C₁₉-OH (para álcool) e Androstanol (para esterol). As amostras consideradas *outliers* foram as que tiveram recuperação acima de 120% ou abaixo de 40%.

estação	C19-OH	Androstanol
102	117,1	72,5
104	92,1	61,2
106	82,2	65,7
108	77,8	52,4
110	98,8	78,1
110	86,7	78,5
113	80,2	51,2
116	71,6	51,0
119	86,3	58,6
122	80,3	57,8
124	78,8	64,4
125	126,6	80,6
126	93,9	72,2
127	85,3	61,2
301	72,1	64,2
302	67,4	46,0
303	115,1	75,4
304	79,1	52,7
304	84,7	52,2
305	208,0	148,8
306	122,4	80,4
307	87,1	53,9
308	69,2	49,4
309	108,3	71,9
310	126,9	87,7
311	136,7	89,0
312	137,7	88,7
313	110,8	75,1
314	3,0	2,6
315	94,4	63,1
316	43,7	70,8
317	48,2	53,6
Média	92,9	66,6
Desvio padrão	35,0	22,4
Média sem <i>outliers</i>	84,4	66,0
Desvio padrão sem <i>outliers</i>	17,9	12,7

Fonte: este trabalho.

Outliers: do inglês, pontos fora da curva, ou valores atípicos.

4.4. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 6.0 (Copyright© 1984-1997, StatSoft, Inc.). Em uma primeira abordagem, foram realizados testes não-paramétricos para verificar se os dados se correlacionavam, tomando-se assim o teste de Spearman (1904) para tal, o qual opera com *ranking* das medidas para cada variável (ZAR, 1999). O grau de significância adotado foi $p < 0,05$ no qual a probabilidade dessa distribuição acontecer por acaso é menor que 95%, ou seja, ela não está acontecendo por acaso e os dados se correlacionaram.

Foi também realizada a análise de componentes principais (APC), utilizando os resultados individuais por amostra dos álcoois lineares e dos esteróis que tiveram resultados acima do limite de detecção em mais de 30% das amostras. Antes da APC, os dados foram normalizados através da divisão pela concentração total das variáveis consideradas, seguida da divisão pela média geométrica das concentrações totais em cada estação e depois log transformados, seguindo procedimento descrito por Yunker et al. (2005).

5. RESULTADOS

O resultados serão apresentados de acordo com a ordem cronológica em que foram obtidos. Primeiramente será feita a apresentação de uma caracterização das condições de contorno do sistema aquático, incluindo-se os dados da coluna d'água e as características físicas dos sedimentos. Ainda caracterizando o sedimento, serão abordados os resultados referentes à sua matriz orgânica, como teor de carbono e nitrogênio elementar. Por fim serão apresentados os resultados dos marcadores lipídicos álcoois lineares e esteróis, obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

5.1. PARÂMETROS QUE DESCREVEM AS CONDIÇÕES DE CONTORNO DO AMBIENTE

5.1.1. Parâmetros da coluna d'água

Os parâmetros da água medidos em campo com o auxílio da sonda foram tomados para caracterizar de maneira breve as condições momentâneas da coluna d'água, que estava em contato e possuem o potencial de interagir com o sedimento analisado. Além disso, eles dão uma idéia de como o sistema se encontrou espacialmente em termos de parâmetros físico-químicos, dos quais pode-se inferir algumas informações sobre produção primária, bem como aporte de água doce por parte dos diferentes rios, e influência marinha em relação às lagoas.

A seguir (Tabela 11), serão apresentados os resultados de todos os parâmetros da coluna d'água, bem como as médias dos parâmetros para a Lagoa Manguaba, Mundaú e para os canais (Tabela 12).

Tabela 11: Resultados dos parâmetros da coluna d'água medidos *in situ* (Fonte: Medeiros, 2007 - comunicação pessoal).

estação	Dist da foz (km)	Local	Profundidade (m)	Temperatura (°C)	Salinidade	Condutividade (µS/cm)	pH	OD (mg/L)	Saturação OD (%)	Turbidez (NTU)	Clorofila (µg/L)
102	-25,6	Manguaba, saída	0,65	26,13	0,15	327	8,04	7,15	88,43	148,57	22,68
104	-23,3	Manguaba	0,91	26,07	0,14	302	8,47	7,88	97,32	83,49	26,85
106	-24,0	Manguaba	0,76	26,17	0,16	338	8,01	7,25	89,64	150,91	27,97
108	-21,3	Manguaba		26,13	0,14	301	8,30	7,98	98,59	115,02	30,62
110	-19,1	Manguaba	0,80	26,11	0,14	299	8,19	8,15	100,73	82,87	28,73
113	-17,1	Manguaba	1,13	26,28	0,17	362	8,37	7,71	95,5	81,69	26,2
116	-15,2	Manguaba	0,91	26,33	0,16	343	8,42	7,98	99,00	94,71	28,78
119	-13,4	Manguaba	0,80	26,32	0,18	387	8,54	8,09	100,33	79,64	26,59
122	-11,3	Manguaba	0,60	26,65	0,16	344	8,81	8,52	106,34	128,78	33,58
124	-10,9	Manguaba, saída	0,83	25,78	0,08	178	7,03	6,93	85,17	90,68	10,97
125	-10,4	Manguaba	0,63	26,66	0,31	656	7,36	7,04	87,97	77,08	15,53
315	-5,8	canais	0,76	26,46	5,89	10741	7,78	7,00	89,9	49,95	20,5
314	-2,4	canais	0,81	26,18	19,25	31716	8,01	6,34	87,3	24,9	9,2
313	-0,5	canais, mais prox. mar	0,40	25,86	19,95	32557	8,17	6,95	95,7	32,6	12,0
312	-2,4	canais	0,74	25,8	15,66	26100	8,20	7,41	99,44	38,61	23,96
311	-6,1	canais	0,75	25,93	11,23	19301	7,82	6,05	79,25	31,26	11,02
310	-4,2	canais	0,68	25,76	12,16	20682	8,28	7,43	97,61	33,66	24,84
309	-7,4	Mundaú	1,16	25,48	6,76	11975	8,12	7,24	91,86	61,11	41,76
307	-9,9	Mundaú	0,27	25,75	1,68	3271	9,06	6,90	85,4	71,4	36,0
308	-13,9	Mundaú, mais prox. esgoto	0,27	25,94	6,73	12027	9,12	7,63	97,6	32,1	134,1
305	-12,8	Mundaú	0,27	26,20	1,63	3202	9,43	7,18	89,7	64,9	83,2
306	-11,6	Mundaú	0,27	25,90	3,57	6665	9,38	6,93	87,0	21,9	52,9
304	-13,6	Mundaú	0,27	25,92	0,82	1662	9,36	7,20	89,0	85,4	66,1
303	-13,7	Mundaú	0,28	26,01	0,12	261	7,98	7,13	88,0	95,3	10,2
302	-15,7	Mundaú, saída R. Mundaú	0,28	26,11	0,12	267	7,66	7,01	86,6	82,4	4,9
301	-19,0	Rio Mundaú	0,29	26,04	0,17	361	8,15	7,39	91,2	89,2	4,9
		média	0,7	26,1	4,5	7506,8	8,3	7,3	92,8	74,0	33,5
		desv pad	0,3	0,3	6,4	10767,3	0,6	0,6	6,5	37,2	27,8
		mín	0,3	25,5	0,1	0,2	7,0	6,0	79,2	21,9	9,2
		máx	1,2	26,7	20,0	32557,0	9,4	8,5	106,3	150,9	134,1

Tabela 12: Médias dos parâmetros físico-químicos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. Parâmetros: Temperatura; Salinidade; Concentração de Oxigênio Dissolvido; Saturação de Oxigênio Dissolvido (%); Turbidez e Clorofila *a*. Entre parênteses valores de desvio-padrão. n: número de amostras.

Local	T (°C)	S (ups)	pH	OD (mg/L)	Sat. OD (%)	Turbidez (NTU)	Cloro a (µg/L)
Manguaba (n=11)	26,2 (± 0,3)	0,2 (± 0,1)	8,1 (± 0,5)	7,7 (± 0,5)	95,4 (± 6,6)	103,0 (± 28,0)	25,3 (± 6,6)
Mundaú (n=8)	25,9 (± 0,2)	2,7 (± 2,7)	8,8 (± 0,7)	7,2 (± 0,2)	89,4 (± 3,9)	64,3 (± 25,7)	53,6 (± 41,8)
Canais (n=6)	26,0 (± 0,3)	14,0 (±5,3)	8,0 (± 0,2)	6,9 (± 0,6)	91,5 (± 7,6)	35,2 (± 8,5)	16,9 (± 7,0)

Fonte: Nazário (2008).

A temperatura da água superficial no sistema foi alta e praticamente homogênea ao longo de toda a coleta (em torno de 26°C e com baixo desvio padrão).

A salinidade próxima a zero em Manguaba confirmou seu caráter oligohalino durante a coleta. Este parâmetro apresentou valores maiores em direção a Mundaú e nos canais conectantes à medida que nos aproximamos no eixo de ligação com o mar (estação 313).

O pH apresentou pequenas variações (baixo desvio padrão), com ligeiros decréscimos próximo à entrada dos rios e com uma média maior na lagoa Mundaú do que em Manguaba e nos canais, os dois últimos com médias semelhantes.

O oxigênio dissolvido esteve em média 90% saturado na coluna d'água, com maior saturação na lagoa Manguaba (95%) do que nos demais locais.

A turbidez foi em média maior na lagoa Manguaba, onde foi quase duas vezes maior que na lagoa Mundaú e três vezes maior que nos canais.

A clorofila *a* apresentou-se de forma mais homogênea em Manguaba (desvio padrão bem menor que de Mundaú), com média das concentrações em torno da metade da de Mundaú. O valor mais elevado de clorofila *a* foi encontrado próximo à saída do esgoto de Maceió (estação 308). A clorofila teve valores menores próximo à saída de rios, exceto próximo à saída do Rio Paraíba do Meio, que teve valores maiores que as demais fontes fluviais. Nos canais, a clorofila concentração de clorofila *a* foi mais baixa do que nos demais locais.

Além disso, parâmetros de nutrientes inorgânicos, cujos dados podem ser consultados na seção Anexos (ANEXO A) evidenciam o caráter eutrófico das lagunas (KNOPPERS *et al.*, 2007).

5.1.2. Parâmetros físicos e orgânicos do sedimento

Previamente à análise laboratorial das amostras para o objetivo principal, que é a análise de uma classe de compostos (lipídios) da matéria orgânica, foram feitas medidas que possam descrever o sedimento em termos de teor orgânico quantitativo e qualitativo.

Primeiramente, foram feitas medidas físicas do sedimento como densidade, teor de umidade e de finos, as quais fornecem informações sobre a hidrodinâmica deposicional. Além dessas, foram feitas medidas quantitativas do teor de matéria orgânica, carbonatos, TLE (Total de Lipídios Extraíveis), Carbono e Nitrogênio elementar no sedimento. Tem-se assim a distribuição espacial de acordo com ferramentas muito usadas para estudos de investigação sobre a origem e a qualidade da matéria orgânica sedimentar.

Os resultados desses parâmetros individualmente por amostra podem ser consultados na seção Anexos (APÊNDICE A). As médias destes resultados para cada lagoa, para os rios e para os canais, bem como os valores do solo e da amostra representativa do esgoto (308) se encontram na Tabela 13.

Tabela 13: Valores dos parâmetros sedimentares encontrados em algumas amostras (solo = 126 e próxima à saída do esgoto de Maceió = 308) e médias para as amostras das lagoas Manguaba e Mundaú, para os rios e para os canais.

Local	umid %	dens (g.cm ⁻³)	Carbonat %	finos %	MO %	mg C. g ⁻¹ _{sed}	mg N. g ⁻¹ _{sed}	TLE mg. g ⁻¹ _{sed}	CN molar
Solo 126	12,0	1,1	1,2	13,4	3,6	10,0	0,6	736	20,5
Rios (n=4)	43,8	0,7	4,0	45,0	8,3	22,7	1,7	1183	15,6
Manguaba (n=11)	59,2	0,6	7,6	73,6	9,7	30,6	3,2	1765	11,2
Mundaú (n=7)	65,6	0,4	9,9	87,4	11,3	24,0	3,1	1074	9,5
308	74,0	0,3	8,7	100,0	15,3	37,2	4,6	2673	9,5
Canais (n=5)	18,7	1,5	6,0	2,7	0,8	1,0	0,1	476	8,0

Fonte: este trabalho.

A seguir (Figura 15) serão apresentados resultados de alguns dos parâmetros sedimentares em gráficos em barra.

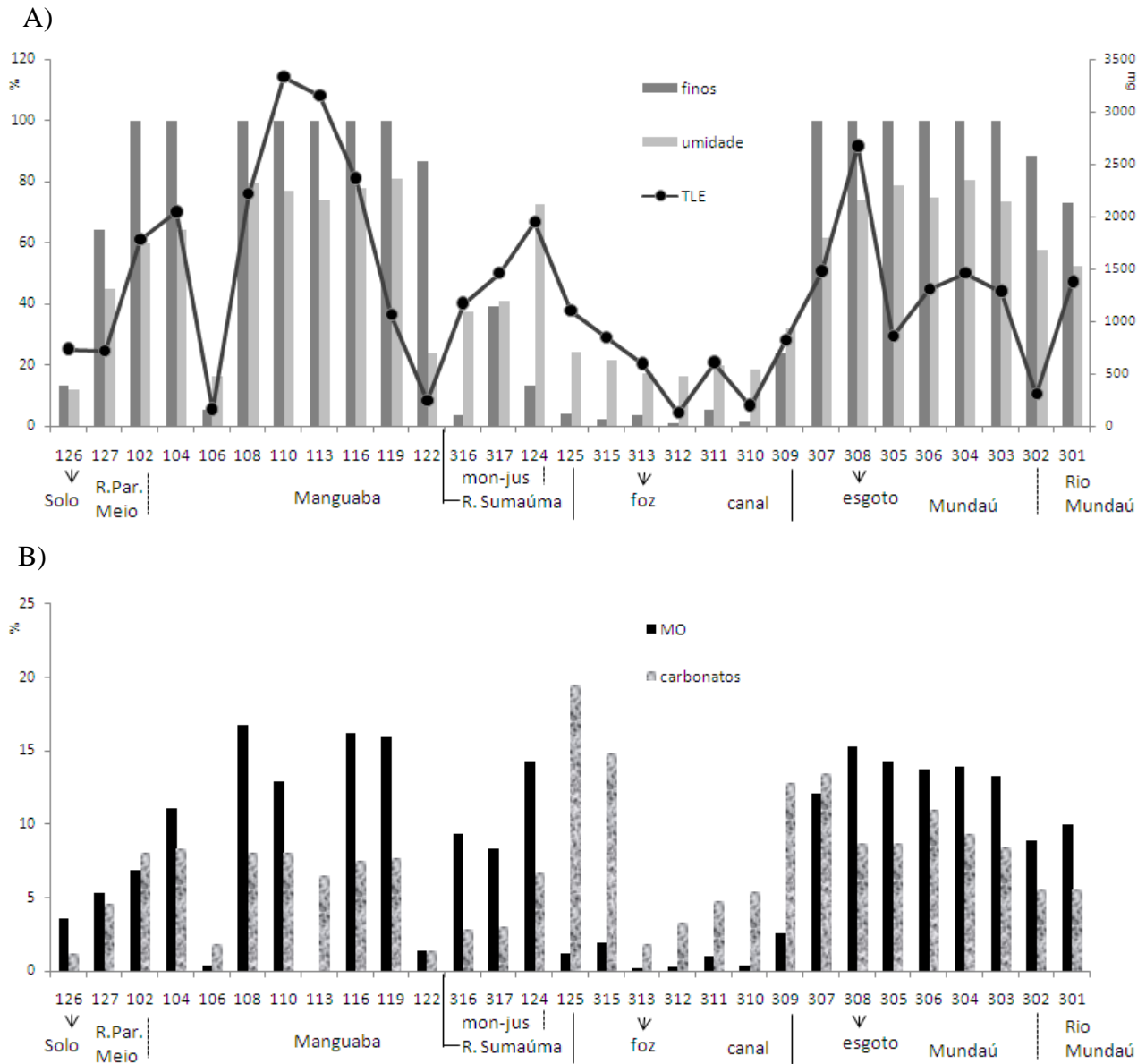


Figura 15: A) Gráfico em barras parâmetros sedimentares teor de finos e umidade, e total de lipídios extraíveis (TLE, em mg, com escala à direita). B) Gráfico em barras dos teores de matéria orgânica e carbonatos em percentual. Dados plotados ao longo das estações em transecto no sistema aquático.

A composição elementar da matéria orgânica foi avaliada em termos de carbono e nitrogênio molecular. A avaliação na contribuição das diferentes fontes foi realizada por meio da razão CN molar. A Figura abaixo representa os resultados de carbono, nitrogênio e CN molar ao longo do sistema aquático.

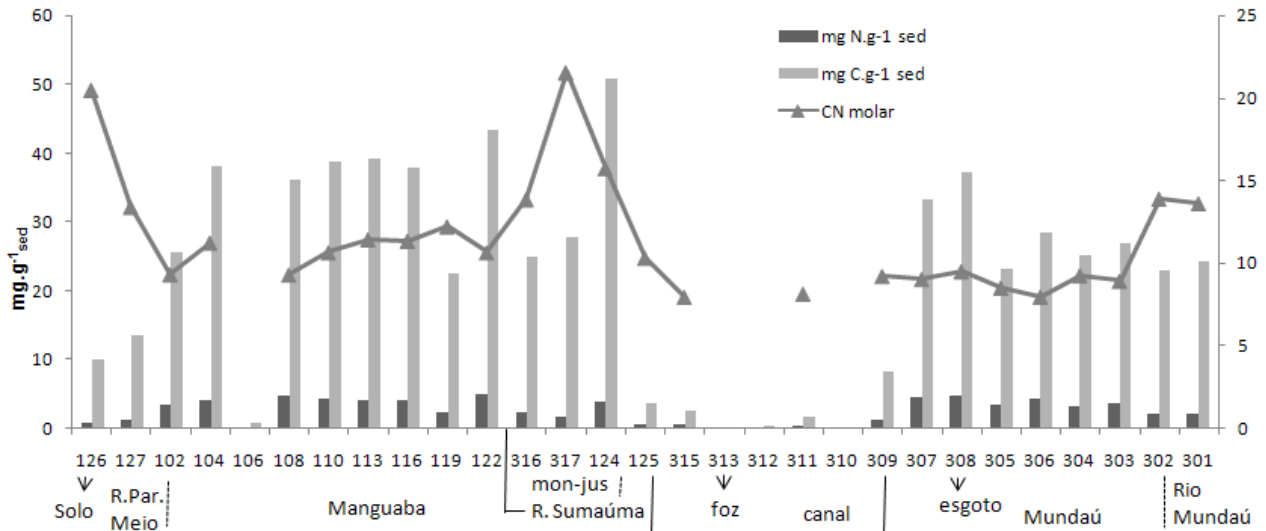


Figura 16: Gráfico em barras das concentrações de Carbono e Nitrogênio molecular em mg.g^{-1} , e razão CN molar em linha, com escala à direita. Dados plotados ao longo das estações em transecto no sistema aquático.

De uma maneira geral, as lagoas apresentaram os maiores valores dos parâmetros orgânicos (teor de matéria orgânica, Carbono, Nitrogênio) em relação aos demais locais. As amostras dos rios tiveram valores de carbono um pouco abaixo dos encontrados na lagoa Mundaú, e nitrogênio em torno da metade de ambas as lagoas. Ainda nos rios, o TLE foi o único parâmetro orgânico superior ao encontrado em uma das lagoas (Mundaú). Já os solos apresentaram valores bem menores de todos os parâmetros orgânicos. Nas amostras dos canais, a presença de matéria orgânica é pouco significativa. A amostra 308, presente na lagoa Mundaú, foi a que obteve os maiores valores comparando-se com as médias dos parâmetros orgânicos nos demais locais.

Em relação às lagoas, Mundaú apresentou maior teor de matéria orgânica, umidade, carbonatos e finos. Todavia, a lagoa Manguaba obteve maior média de Carbono e TLE, e Nitrogênio praticamente equivalente a Mundaú.

O CN molar mais elevado foi o encontrado na amostra de solo (20,5). Houve um decréscimo desta razão nos rios (para 15,6), e uma nova diminuição da mesma razão nas lagoas (em torno de 10) em direção ao mar, chegando a uma média de 8 nos canais. A lagoa Manguaba apresentou a razão CN molar ligeiramente superior a Mundaú. Apesar das concentrações de Nitrogênio serem semelhantes em ambas as lagoas, a maior concentração de Carbono na lagoa Manguaba contribuiu para elevar a razão CN molar da mesma.

Em ambas as lagoas, a presença de finos é predominante, exceto para a estação 106, que provavelmente é um outlier. Próximo às fontes fluviais e marinha há um decréscimo em todos os parâmetros.

5.2. OS MARCADORES MOLECULARES LIPÍDICOS

Após toda a avaliação preliminar do sistema aquático, os lipídios marcadores foram quantificados pelo procedimento analítico e de espectrometria de massa.

A seguir são apresentados os resultados detalhados para cada classe de lipídio analisada. Para todas as tabelas, N/F significa “Not Found” (não encontrado) e <LQ significa abaixo do limite de quantificação ou detecção.

5.2.1. Resultados dos álcoois lineares e do fitol

Os álcoois lineares ou n-alcanóis presentes no sedimento apresentaram entre 14 e 32 átomos de carbono na cadeia. Os resultados desses compostos individuais, bem como do fitol, por amostra, podem ser consultados nos Anexos (APÊNDICE B) e suas concentrações foram obtidas em µg do composto por grama de sedimento seco extraído. As médias destes resultados dos álcoois e fitol para cada lagoa, para os rios e para os canais, bem como os valores do solo e da amostra representativa do esgoto (308) se encontram na Tabela 14. Os álcoois lineares foram nomeados nas tabelas de acordo com o número de átomos de carbonos na cadeia, seguidos pelo sufixo -ol, indicativo do radical hidroxila presente em todos os álcoois lineares.

Tabela 14: Concentrações dos álcoois lineares e do fitol em $\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$, encontradas em algumas amostras (solo = 126 e próxima à saída do esgoto de Maceió = 308) e médias para as amostras das lagoas Manguaba e Mundaú, para os rios e para os canais. A última coluna à direita representa o somatório de todos os compostos por amostra ou o somatório das médias de todos os compostos (somatório da linha correspondente) por local sugerido (rios, lagoa ou canais).

As médias e os desvios-padrão abaixo são referentes às concentrações de todas as amostras.

Local	Plâncton						Plantas superiores										Total por amostra
	14ol	16ol	18ol	Fitol	20ol	21ol	22ol	23ol	24ol	25ol	26ol	27ol	28ol	30ol	32ol		
Solo 126	<LQ	<LQ	0,11	0,42	<LQ	<LQ	0,21	<LQ	0,14	<LQ	0,15	<LQ	0,26	0,15	<LQ	1,44	
Rios (n=4)	0,59	1,76	0,77	4,76	0,32	0,02	0,50	0,02	0,39	0,02	0,37	0,02	0,48	0,16	0,08	10,28	
Manguaba (n=11)	2,62	10,97	2,84	44,81	0,73	0,41	1,32	0,37	0,82	0,38	1,02	0,38	1,17	0,58	0,49	68,91	
Mundaú (n=7)	2,26	5,33	1,45	44,87	0,28	0,35	0,69	0,25	0,56	<LQ	0,53	<LQ	1,01	0,48	0,42	58,47	
308	2,04	3,11	2,87	48,72	<LQ	0,37	0,65	<LQ	0,50	<LQ	0,52	0,32	1,06	0,61	0,40	61,17	
Canais (n=5)	0,19	0,47	0,24	8,25	<LQ	<LQ	0,08	<LQ	0,08	<LQ	0,08	<LQ	0,16	0,07	<LQ	9,63	
Média (n=29)	1,8	6,3	1,7	31,6	0,5	0,4	0,8	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,9	0,4	0,4		
desv pad (n=29)	1,7	6,2	1,7	36,3	0,3	0,1	0,8	0,1	0,5	0,2	0,5	0,1	0,7	0,3	0,2		

Fonte: este trabalho.

Os álcoois lineares de cadeia curta (número de átomos de carbono na cadeia abaixo de 22) foram encontrados em maior abundância que os de cadeia longa (número de átomos de carbono na cadeia maior que 22). O isoprenóide fitol foi o composto encontrado com maior abundância em média ($31,6 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$), seguido pelo $\text{C}_{16}\text{-OH}$ ($6,3 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$), $\text{C}_{14}\text{-OH}$ ($1,8 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$) e $\text{C}_{18}\text{-OH}$ ($1,7 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$), respectivamente. Os demais álcoois lineares tiveram concentrações abaixo de $1 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$. O álcool linear de cadeia longa mais abundante foi o $\text{C}_{28}\text{-OH}$, com média igual a $0,9 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$.

Ainda na mesma tabela, a coluna à extrema direita mostra o somatório de todos os compostos por amostra, ou o somatório das médias de todos os compostos (somatório da linha correspondente) por local sugerido (rios, lagoa ou canais). Isso nos permite comparar o total de compostos encontrados nos diferentes locais. As lagoas apresentaram um total de compostos cerca de seis vezes maior (em torno de $60 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$) do que os rios e os canais (em torno de $10 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$).

A amostra de solo apresentou um total de compostos uma ordem de grandeza abaixo dos rios e canais ($1,44 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$). A lagoa Manguaba apresentou o maior total de compostos, quase $70 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$, e apresentou ainda maiores médias para todos os álcoois lineares individualmente do que a lagoa Mundaú.

5.2.2. Resultados dos esteróis

Os esteróis presentes no sedimento possuem entre 27 e 30 átomos de carbono (C_{27} a C_{30}), divididos entre compostos saturados e insaturados, totalizando 19 compostos diferentes. O resultados foram apresentados para cada composto individual em μg por grama de sedimento seco extraído para cada amostra, e os resultados podem ser consultados na seção Anexos, APÊNDICE B.

Foram calculadas as médias destes resultados de esteróis para cada lagoa, para os rios e para os canais. Estas médias, bem como os valores da amostra de solo e da amostra representativa do esgoto (308) se encontram na Tabela 15.

Tabela 15: Concentrações dos esteróis em $\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$, encontradas em algumas amostras (solo = 126 e próxima à saída do esgoto de Maceió = 308) e médias para as amostras das lagoas Manguaba e Mundaú, para os rios e para os canais. A última coluna à direita representa o somatório de todos os compostos por amostra ou o somatório das médias de todos os compostos (somatório da linha correspondente) por local sugerido (rios, lagoa ou canais). As médias e os desvios-padrão abaixo são referentes às concentrações encontradas em todas as amostras.

estação	Plâncton			Fecais		Plâncton				Plantas Terrestres			Dinofl	Estanóis / prod. degradação				Cetonas		total
	$26\Delta^{5,22}$	$26\Delta^{22}$	27nor	$27\Delta^5\beta$	$27\Delta^5\alpha$	$27\Delta^5$	$27\Delta^{5,22}$	$28\Delta^{5,22}$	$28\Delta^{5,24(28)}$	$28\Delta^5$	$29\Delta^{5,22}$	$29\Delta^5$	$30\Delta^{22}$	5 α 27	5 α 28	5 α 29	$28\Delta^{22}$	ona1	ona2	
Solo 126	N/F	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	<LQ	N/F	0,8	0,6	1,6	N/F	<LQ	0,1	0,2	N/F	<LQ	<LQ	3,6
Rios (n=4)	0,1	0,0	0,0	0,8	0,2	1,9	0,0	0,4	0,0	4,0	20,1	13,4	0,2	0,9	1,3	2,1	0,3	0,1	0,0	45,7
Manguaba (n=11)	1,1	0,0	0,0	0,5	0,5	7,7	0,6	1,4	2,6	14,1	27,7	18,0	3,8	3,8	4,6	3,9	0,8	0,1	0,0	91,3
Mundaú (n=7)	0,3	0,0	0,0	0,8	0,3	5,6	0,5	1,6	1,0	8,0	15,1	11,7	3,6	3,2	3,0	2,5	0,9	0,1	0,1	58,2
308	0,8	N/F	0,5	4,4	0,8	9,8	0,6	3,3	2,8	13,5	25,7	23,3	18,3	10,2	6,4	7,1	1,4	0,7	0,9	130,3
Canais (n=5)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,1	0,3	0,3	0,6	0,8	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	3,4
Média (n=29)	0,9	0,2	0,4	1,1	0,6	5,0	0,5	1,3	1,7	8,7	19,3	12,6	4,1	2,9	3,1	2,7	0,7	0,4	0,6	
Desvpad (n=29)	1,2		0,2	1,1	0,4	5,7	0,3	0,9	1,4	7,9	18,7	10,6	4,1	2,8	2,7	2,5	0,5	0,2	0,3	

$26\Delta^{5,22}$ 24-norcolesta-5,22-dien-3 β -ol
 $26\Delta^{22}$ 24-nor-5 α -colesta-22-en-3 β -ol
 27nor 24-metilcolestan-5,22dien-3 β -ol
 $27\Delta^5\beta$ 5 β -colestan-3 β -ol; coprostanol
 $27\Delta^5\alpha$ 5 β -colestan-3 α -ol; epicoprostanol
 $27\Delta^5$ colest-5-en-3 β -ol; colesterol
 $27\Delta^{5,22}$ colesta-5,22-dien-3 β -ol; dehidrocolesterol
 $28\Delta^{5,22}$ 24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; diatomsterol
 $28\Delta^{5,24(28)}$ 24-metilcolesta-5,24(28)dien-3 β -ol; metilenocolesterol
 $28\Delta^5$ 24-metilcolesta-5-en-3 β -ol; campesterol

$29\Delta^{5,22}$ 24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; estigmasterol
 $29\Delta^5$ 24-etilcolesta-5-en-3 β -ol; sitosterol
 $30\Delta^{22}$ 4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol; dinosterol
 5 α 27 5 α -colestan-3 β -ol; colestanol
 5 α 28 24-metil-5 α -coletan-3 β -ol; campestanol
 5 α 29 24-etil-5 α -colestan-3 β -ol; sitostanol
 $28\Delta^{22}$ 24-metilcolesta-22-en-3 β -ol; diatomstanol
 ona1 5 β -colestan-3-ona; coprostanona
 ona2 5 α -colestan-3 β -ona; colestanona

Os esteróis representativos das plantas terrestres foram os mais abundantes, sendo que o $29\Delta^{5,22}$ (stigmasterol) foi o que obteve a maior média, com quase $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$. Dos esteróis representativos do plâncton, o $27\Delta^5$ (colesterol) foi o que obteve a maior média ($5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$), seguido do $30\Delta^{22}$ (dinosterol; $4,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$). Os estanóis apresentaram concentrações em torno de $3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$ em média, exceto para o $28\Delta^{22}$ (diatomstanol), que teve a média igual a $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$. Os esteróis $26\Delta^{22}$ (24-nor-5 α -colesta-22-en-3 β -ol), 27nor (27-nor-24-metilcolestano-5,22dien-3 β -ol) e ambas as cetonas (5 β -colestano-3-ona e 5 α -colestano-3 β -ona) foram encontrados em quantidades abaixo do limite de detecção em quase todas as estações. Dentre os esteróis fecais, o $27\Delta^5\beta$ (coprostanol, média = $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$) apresentou em média quase o dobro da concentração do seu epímero $27\Delta^5\alpha$ (epicoprostanol).

Ainda na mesma tabela, a coluna à extrema direita mostra o somatório de todos os esteróis por amostra, ou o somatório das médias de todos os esteróis (somatório da linha correspondente) por local sugerido (rios, lagoa ou canais). Isso nos permite comparar o total de esteróis encontrados nos diferentes locais. A amostra 308 foi a que obteve o maior somatório destes compostos, com $130 \mu\text{g}$ de esterol por grama de sedimento seco extraído. Ainda nessa amostra foi verificada a concentração máxima de diversos os esteróis (27nor; o esterol fecal $27\Delta^5\beta$, $30\Delta^{22}$, que representa os dinoflagelados; 5 α 27 ou colestanol, e ambas cetonas).

Os total de esteróis nos sedimentos lacustrinos de Manguaba (mais de $90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$) foi maior que em Mundaú (quase $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$) e equivalente a cerca de o dobro do total encontrado em média nos rios (cerca de $45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$). O total de esteróis nos canais e na amostra de solo foi uma ordem de grandeza inferior, com média em torno de $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sed}}$.

6. DISCUSSÃO

Os resultados dos parâmetros da matéria orgânica sedimentar (composição elementar, álcoois lineares e esteróis) serão discutidos em três etapas de acordo com as metas propostas, que consistem em avaliar:

- i. a distinção entre as contribuições relativas provenientes das diferentes fontes naturais de matéria orgânica para o sedimento (autóctone versus alóctone) ao longo do sistema aquático;
- ii. a contribuição relativa e estado de degradação da matéria orgânica fecal;
- iii. o estado de transformação diagenética da matéria orgânica sedimentar proveniente das diferentes fontes contribuintes.

No final, todas as informações serão agrupadas e reavaliadas de acordo com testes estatísticos não-paramétricos, pela análise das componentes principais (ACP).

6.1. OS INDICADORES DAS FONTES NATURAIS DE MATÉRIA ORGÂNICA

Em qualquer sistema aquático compreendido na zona de transição entre o continente e o oceano é natural que ocorra acúmulo de materiais provenientes dessas diferentes fontes, incluindo os materiais biogênicos.

Em termos de matéria orgânica depositada, podem haver dois tipos de contribuição natural para o sedimento: a que foi sintetizada fora do sistema aquático, considerada alóctone, e a que é produzida dentro do sistema aquático pelos organismos planctônicos, considerada autóctone.

Num primeiro momento, serão discutidas as condições de contorno do ambiente em termos dos resultados da coluna d'água e do sedimento, de modo a fornecerem informações sobre a produtividade primária local.

Aém disso, serão utilizadas diversas ferramentas que auxiliam na avaliação da contribuição relativa das diferentes fontes de matéria orgânica (autóctone e alóctone), dentre as quais destacamos o uso da composição elementar através da razão CN molar, a avaliação dos resultados dos álcoois lineares de cadeia longa e curta, e dos esteróis marcadores de plantas terrestres e produção primária.

6.1.1. Discussão dos parâmetros que descrevem as condições de contorno do sistema

A alta temperatura da água superficial no sistema praticamente homogênea ao longo de toda a coleta (em torno de 26°C e com baixo desvio padrão) foi típica para ecossistemas tropicais costeiros rasos sujeitos a intensa radiação solar e sem limitação da produção primária pela luz. A salinidade confirmou o caráter oligohalino da lagoa Manguaba durante a coleta, aumentando em direção a Mundaú e nos canais de acesso ao mar e sua desembocadura (estação 313).

O pH que apresentou comportamento não-conservador em relação à salinidade e demonstrou padrões diferenciados entre as duas lagoas. Os decréscimos do pH próximos à entrada dos rios e a sua média maior na lagoa Mundaú do que em Manguaba e nos canais, refletiu a diferença regional da intensidade do metadólismo. A estação de Manguaba próxima à saída do Rio Sumaúma apresentou as águas mais doces, com menor salinidade, pH e temperatura, evidenciando que, embora a sua vazão seja pequena, este rio possui uma influência físico-química considerável na região jusante da lagoa Manguaba. De fato, este rio ultrapassa uma região alagada com vegetação densa onde possam ocorrer transformações de matéria orgânica antes do aporte final à laguna (Knoppers, com. pess.; Nazário, 2008).

De acordo com os parâmetros oxigênio dissolvido e clorofila *a* podemos perceber que as partes centrais das duas lagoas podem ser caracterizadas por uma alta produtividade autóctone, confirmando o metabolismo eutrófico do sistema. Em Manguaba, foram encontrados menores valores de clorofila em relação à Mundaú, mas geralmente altas taxas de saturação de oxigênio dissolvido. Provavelmente a intensa produtividade primária na lagoa Mundaú é ocasionada por aporte fluvial e urbano excedente tanto de nutrientes inorgânicos dissolvidos como também de matéria orgânica natural e antrópica, que é remineralizada em seguida no sistema servindo como uma fonte de nutrientes reciclados para a sustentação da produtividade primária (Knoppers et ali., 2007). Os maiores valores destes parâmetros encontrado na estação próxima à saída de esgoto (Est. 308) indica a presença do impacto da descarga urbana no sistema. A variação da distribuição espacial de clorofila *a* já reflete algumas das diferenças encontradas na distribuição de compostos orgânicos nos sedimentos.

Em relação aos parâmetros físicos sedimentares, a presença constante de 100% de finos nas lagoas aponta para o fato de serem um local com baixa energia, favorável à retenção e deposição deste tipo de material. Os altos teores de matéria orgânica nas mesmas estações sugerem que esse material fino pode ser em grande parte orgânico, visto que as lamas são compostas em grande parte por material orgânico (Nazário, 2008).

6.1.2. A composição elementar da matéria orgânica

Valores de CN molar mais elevados foram encontrados no solo e no rio Sumaúma (jusante) indicando a presença de material terrestre, enquanto nos rios Paraíba do Meio e Mundaú, e nas suas desembocaduras os valores de CN mais baixos caracterizaram uma mistura de material terrígeno e autóctone. A razão CN ao redor de 10 em ambas as lagoas demonstrou uma maior influência de aporte autóctone para os sedimentos lacustrinos. Conforme já foi constatado na seção anterior (Resultados), a lagoa Manguaba teve maior teor de carbono em média, com CN ligeiramente superior do que Mundaú. Pode-se sugerir então uma contribuição de aporte terrestre levemente superior para o sedimento de Manguaba do que para o de Mundaú. Isso é de se esperar, visto que Manguaba possui mais fontes fluviais (Rio Paraíba do Meio e Sumaúma) e condições oligohalinas, em comparação as condições mesohalinas da laguna de Mundaú e a sua fonte fluvial única, o Rio Mundaú. Todavia, o CN em Manguaba não aponta para uma predominância de matéria orgânica oriunda de plantas superiores, visto que para isso ele teria que ser acima de 20, conforme foi visto para a amostra de solo e a do Rio Sumaúma-jusante. Em média, esta lagoa teve um CN molar igual a 11, caracterizando um sedimento com mistura de aportes autóctone e alóctone (entre 10 e 20), com maior predominância de contribuição fitoplactônica. Já a lagoa Mundaú possui como fonte adicional de matéria orgânica a descarga urbana de Maceió, com grande potencial contribuinte para a produtividade fitoplanctônica autóctone. Isso pode ter ocasionado uma razão CN molar mais baixa para esta lagoa, o que caracteriza produção primária (NAZÁRIO *et al.*, 2008).

O índice CN molar apresentou uma média igual a 8 nos canais, mas não pôde ser calculado em muitas amostras desta região em função da ausência quase completa de carbono e nitrogênio nas mesmas. Desta forma, a influência marinha no depósito de matéria orgânica é insignificante, por serem locais sujeitos a processos marinhos de sedimentação, com predominância de areia.

6.1.3. Correlação estatística dos parâmetros da água e do sedimento

Para uma melhor avaliação de como os resultados se correlacionaram, foi feita uma matriz de correlação não-paramétrica segundo Spearman dos parâmetros da água e do sedimento conforme pode ser visto pela Tabela 16. Em negrito estão marcados os valores de R que tiveram correlação significativa, com $p < 0,05$.

Tabela 16: Matriz de correlação dos diversos parâmetros da água e do sedimento. Foi feita a correlação não paramétrica de Spearman, considerando-se correlação significativa com $p < 0,05$ (marcada em negrito).

	umid %	MO %	dens (g.cm ⁻³)	Carbonatos %	finos %	mg N.g ⁻¹ _{sed}	mg C.g ⁻¹ _{sed}	CN molar	TLE	Cond μS/cm	Sal.	OD %	pH	Turb NTU	Clo a μg/L	Dist km
umid %	1,00															
MO %	0,93	1,00														
dens(g.cm ⁻³)	-0,97	-0,95	1,00													
carbonat%	0,53	0,42	-0,48	1,00												
finos %	0,85	0,79	-0,85	0,40	1,00											
mg N.g ⁻¹ _{sed}	0,72	0,76	-0,71	0,34	0,81	1,00										
mg C.g ⁻¹ _{sed}	0,64	0,71	-0,64	0,19	0,70	0,92	1,00									
CN molar	-0,13	0,01	0,08	-0,72	-0,14	-0,11	0,19	1,00								
TLE	0,73	0,77	-0,72	0,45	0,73	0,73	0,78	0,05	1,00							
Cond μS/cm	-0,43	-0,45	0,43	0,03	-0,48	-0,49	-0,67	-0,61	-0,53	1,00						
Salinidade	-0,40	-0,46	0,43	0,04	-0,42	-0,46	-0,63	-0,61	-0,43	0,90	1,00					
OD %	0,11	0,07	-0,11	-0,30	0,14	0,18	0,12	0,28	0,06	-0,10	0,07	1,00				
pH	0,53	0,44	-0,48	0,16	0,54	0,51	0,31	-0,23	0,25	0,12	0,24	0,39	1,00			
Turb NTU	0,20	0,24	-0,24	-0,20	0,33	0,28	0,44	0,46	0,23	-0,82	-0,81	0,10	-0,17	1,00		
Clor a μg/L	0,46	0,41	-0,39	0,37	0,49	0,49	0,29	-0,39	0,25	0,03	0,22	0,31	0,81	-0,11	1,00	
Dist (km)	-0,24	-0,33	0,31	0,24	-0,43	-0,29	-0,35	-0,56	-0,37	0,74	0,73	-0,09	-0,08	-0,69	-0,09	1,00

Todos os parâmetros orgânicos e físicos dos sedimentos (teor de umidade, matéria orgânica, teor de finos, carbono, nitrogênio e TLE) tiveram uma alta correlação positiva entre si. A concentração de clorofila e o pH foram os parâmetros da coluna d'água que se correlacionaram positivamente com os parâmetros teor de matéria orgânica, de finos e umidade, e concentração de nitrogênio, não apresentando correlação com a concentração de carbono. Isso corrobora a hipótese de que a variável pH estaria sendo controlada pela produção primária, visto que ela varia de acordo com parâmetros diretamente ligados à produção autóctone.

Em contrapartida, quase todos os parâmetros supracitados apresentaram uma alta correlação negativa com a salinidade, condutividade e densidade (exceto CN molar com densidade). Isso pode ter acontecido em decorrência da maior presença de areia, que é característica de locais sujeitos a maior hidrodinâmica e influência marinha, e conseqüentemente menor acúmulo de matéria orgânica e finos.

A turbidez se correlacionou apenas com a concentração de carbono e a razão CN molar (correlação positiva) e com a distância da foz (correlação negativa). A saturação de oxigênio dissolvido (OD %) não se correlacionou com os demais parâmetros.

Desta forma, podemos constatar uma distribuição bipolar dos parâmetros das condições de contorno. As águas tranquilas das lagoas proporcionaram uma alta produção primária e uma conseqüente deposição desse material biogênico produzido *in situ*. Já próximo à fonte marinha, há predominância de areias e menor acúmulo de matéria orgânica.

6.1.4. Os álcoois lineares de cadeia curta e longa, e o fitol

Os resultados dos álcoois lineares foram agrupados de acordo com o número de átomos de carbono na cadeia, separados em álcoois lineares de cadeia curta ou leves (número de átomos de carbono na cadeia abaixo de 22) e de cadeia longa ou pesados (número de átomos de carbono na cadeia maior que 22). O isoprenóide fitol, produto da degradação da molécula de clorofila *a*, foi o composto encontrado em maior abundância.

De uma maneira geral, houve uma predominância de fitol e de álcoois de cadeia curta em relação aos álcoois de cadeia longa. Isso pode estar representando um maior aporte de fitoplâncton para o sedimento local, conforme já foi constatado em outros trabalhos (FERNANDES et al., 1999b; JENG et al., 2004). Estes autores afirmam ainda que o fitol é o composto com a menor tendência de degradação no sedimento, sugerindo uma degradação seletiva dos álcoois, o que pode acarretar em uma maior concentração de fitol em relação aos outros, que provavelmente são mais lábeis. Sun et al. (1998b) afirmam ainda que o fitol se degrada mais lentamente em condições sub-óxicas. Entretanto, o fitol não pode ser relacionado estritamente à produção autóctone em

virtude da sua presença na molécula da clorofila, que é constituinte tanto de plantas terrestres quanto de fitoplâncton. Logo, utilizaremos os álcoois de cadeia curta para avaliar a contribuição fitoplanctônica, os quais são produzidos por organismos e plantas marinhas e de água doce (FERNANDES et al., 1999a), e os álcoois de cadeia longa, derivados de ceras epicuticulares de plantas terrestres (FERNANDES et al., 1999b; SALIOT et al., 2002; JENG et al., 2003; TREIGNIER et al., 2006), para avaliar a contribuição alóctone.

O gráfico a seguir relaciona as diferentes concentrações e proporções entre os álcoois de cadeia curta e longa ao longo do sistema aquático.

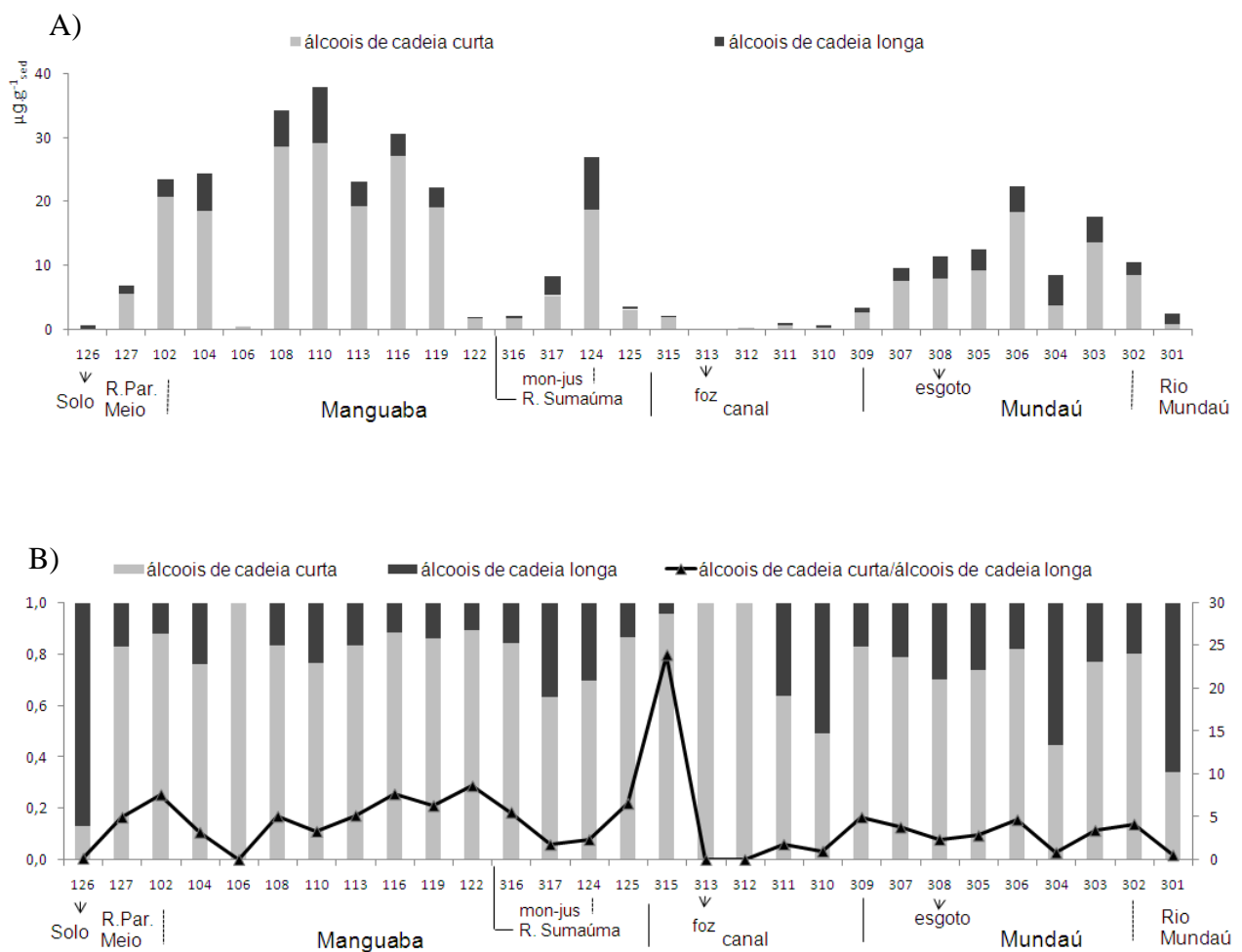


Figura 17: A) Em barras, as concentrações agrupadas de álcoois de cadeia curta (14 a 20 átomos de carbono na cadeia) e de cadeia longa (mais de 22 átomos de carbono na cadeia) para cada amostra, em $\mu\text{g.g}^{-1}\text{sed}$. B) Em barras, as proporções relativas de álcoois de cadeia longa e curta para cada amostra. O gráfico em linha mostra a variação da razão entre as concentrações dos álcoois de cadeia curta sobre os de cadeia longa, ao longo do sistema aquático.

Através da interpretação da Figura 17, podemos observar que o sinal alóctone apareceu na amostra de solo e na do rio Mundaú, representado por uma proporção maior de álcoois de cadeia longa em relação aos de cadeia curta. As amostras 304 (próxima à saída do rio Mundaú) e 310 (nos canais) apresentaram uma proporção semelhante de álcoois de cadeia curta e longa, com cerca de metade da proporção para cada classe de compostos. A estação 304 em Mundaú parece sofrer grande influência do aporte alóctone do rio Mundaú, e a estação 310 pode estar representando a entrada de material oriundo de plantas superiores presentes nos manguezais adjacentes aos canais.

As demais amostras apresentaram uma proporção de álcoois de cadeia curta maior que de cadeia longa, sendo que na maioria delas a proporção dos álcoois de cadeia longa não ultrapassou 20%. Desta forma, fica clara a grande influência da produção primária autóctone para a matéria orgânica sedimentar no ecossistema lacustrino.

A razão entre as concentrações dos álcoois de cadeia curta sobre os de cadeia longa apresentou valores muito baixos ou iguais a zero na amostra de solo, no rio Mundaú, na amostra 106 (provável *outlier*), na amostra 304 (já constatada sob forte influência do rio Mundaú) e em algumas amostras dos canais (influência de matéria orgânica terrígena oriunda do manguezal adjacente). Nas amostras da lagoa Mundaú e na amostra do rio Sumaúma montante esta razão apresentou valores em torno de 5, e na lagoa Manguaba e no rio Paraíba do Meio, valores um pouco mais elevados, em torno de 7. Assim, lagoa Manguaba possui um maior aporte de álcoois de cadeia curta presentes no fitoplâncton do que a lagoa Mundaú.

6.1.5. Os esteróis indicadores de fontes alóctones e autóctones

Para discutir os dados dos esteróis em termos de contribuição relativa das diferentes fontes, serão considerados apenas os esteróis representantes de fontes planctônicas e terrígenas. Não serão utilizados os resultados dos esteróis $26\Delta^{5,22}$, $26\Delta^{22}$ e 27nor , pois eles foram encontrados em quantidades muito baixas ou abaixo do limite de quantificação em muitas amostras. Os estanóis, os esteróis fecais e as cetonas serão abordados nas próximas seções, referentes à degradação da matéria orgânica e contaminação fecal.

Os esteróis usados para avaliar a contribuição fitoplanctônica foram agrupados, sendo eles o $27\Delta^{5,22}$ (dehidrocolesterol), $28\Delta^{5,22}$ (diatomsterol), $28\Delta^{5,24(28)}$ (metilenocolesterol) e $30\Delta^{22}$ (dinosterol). O esterol $27\Delta^5$ (colesterol) não será considerado para avaliar produção autóctone visto que pode ser também oriundo de produção secundária (zooplâncton).

Já os esteróis $28\Delta^5$ (campesterol), $29\Delta^{5,22}$ (estigmasterol) e $29\Delta^5$ (sitosterol) serão considerados provenientes de contribuição alóctone e/ou autóctone, visto que alguns autores

apontam para o fato de diversas microalgas poderem sintetizar estes esteróis (VOLKMAN *et al.*, 1999; VOLKMAN, 2006).

Os nomes completos destes esteróis com sua simbologia estão representados abaixo:

$27\Delta^{5,22}$	colesta-5,22-dien-3 β -ol; dehidrocolesterol	$29\Delta^{5,22}$	24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; estigmasterol
$28\Delta^{5,22}$	24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; diatomsterol	$29\Delta^5$	24-etilcolesta-5-en-3 β -ol; sitosterol
$28\Delta^{5,24(28)}$	24-metilcolesta-5,24(28)dien-3 β -ol; metilenocolesterol	$28\Delta^5$	24-metilcolesta-5-en-3 β -ol; campesterol
$30\Delta^{22}$	4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol; dinosterol		

O gráfico a seguir mostra o somatório dessas concentrações de esteróis agrupadas, além da variação da razão entre essas concentrações ao longo do sistema aquático.

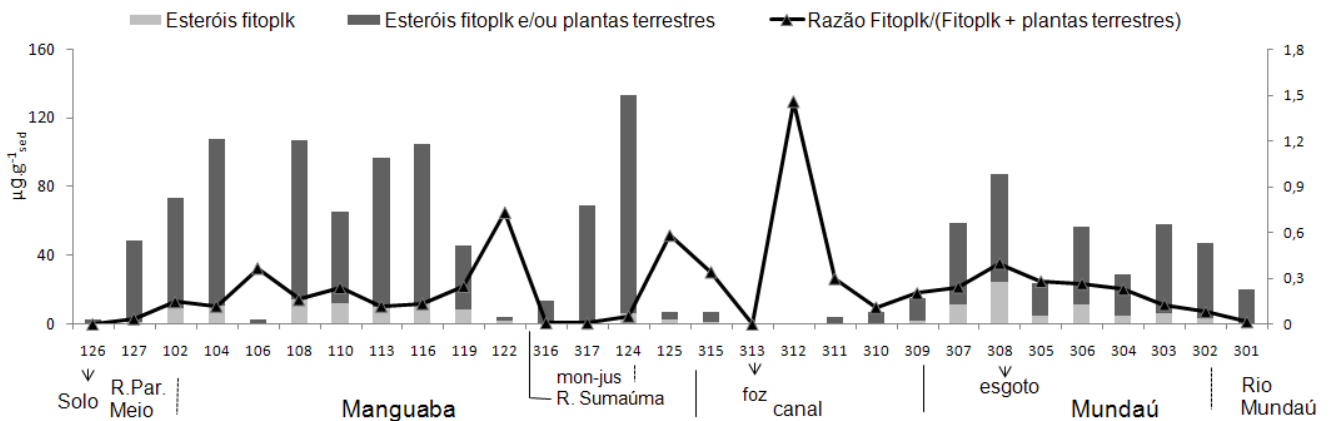


Figura 18: Gráfico das concentrações (barras) agrupadas dos esteróis representantes do fitoplâncton : $27\Delta^{5,22}$ (dehidrocolesterol), $28\Delta^{5,22}$ (diatomsterol), $28\Delta^{5,24(28)}$ (metilenocolesterol) e $30\Delta^{22}$ (dinosterol); e dos esteróis de origem alóctone e/ou fitoplantônica: $28\Delta^5$ (campesterol), $29\Delta^{5,22}$ (estigmasterol) e $29\Delta^5$ (sitosterol); em $\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$. A linha representa a razão calculada entre as concentrações dos esteróis marcadores exclusivos de fitoplâncton sobre os esteróis marcadores de fitoplâncton e/ou plantas terrestres.

A partir da observação da Figura 18, podemos perceber que os esteróis marcadores de fitoplâncton e/ou plantas terrestres tiveram maior representatividade em relação aos esteróis exclusivamente fitoplanctônicos em todas as amostras. Todavia, a amostra de solo, que seria a representante da matéria orgânica alóctone, mostrou concentrações muito baixas de todos os esteróis. Desta forma, apesar de os esteróis $28\Delta^5$ (campesterol), $29\Delta^{5,22}$ (stigmasterol) e $29\Delta^5$ (sitosterol) serem comumente designados como marcadores de plantas terrestres, nesse caso provavelmente grande parte dos esteróis tem origem na produção alóctone fluvial e autóctone nas lagoas, uma vez que os sinais foram semelhantes em ambos os compartimentos. As amostras dos rios apresentaram apenas esteróis marcadores de fitoplâncton e/ou plantas terrestres, não apresentando os esteróis exclusivamente fitoplanctônicos. De fato, a ocorrência dos esteróis sitosterol e stigmasterol já foi associada à presença de organismos fitoplanctônicos de água doce (MCCALLISTER et al., 2006), o que corrobora a hipótese de que estes compostos possuem origem alóctone fluvial no ecossistema. A lagoa Manguaba parece ter maiores concentrações de esteróis provenientes de contribuição alóctone e/ou autóctone do que a lagoa Mundaú. A amostra 308, representante da entrada de esgoto de Maceió apresentou a maior proporção de esteróis exclusivamente fitoplanctônicos, reforçando a hipótese de que essa fonte de matéria orgânica antrópica promove um incremento na produção primária local.

A razão entre as concentrações dos esteróis marcadores exclusivos de fitoplâncton sobre os esteróis marcadores de fitoplâncton e/ou plantas terrestres apresentou valores insignificantes próximos às entradas das fontes terrígenas, e um aumento gradual em direção ao centro das lagoas, mostrando claramente a grande contribuição autóctone neste local.

Alguns autores utilizam a razão entre os esteróis campesterol : stigmasterol : sitosterol para avaliar as fontes terrestres da matéria orgânica (VOLKMAN, 1986; FERNANDES et al., 1999a Fernandes, 1999 #44), associando um aumento da fração de sitosterol a um reflexo da maior contribuição alóctona. Em ambientes sedimentares, o predomínio do aporte terrestre é associado a razões da ordem de 1:1,4:4,0 a 1:1,6 6,6 (VOLKMAN, 1986; LAUREILLARD et al., 1993) enquanto razões menores sugerem fonte autóctone dos mesmos compostos. As razões stigmasterol e sitosterol normalizadas pelo campesterol foram calculadas e seus resultados numéricos podem ser consultados na seção anexos, APÊNDICE D. As suas variações ao longo do sistema serão apresentadas no gráfico a seguir.

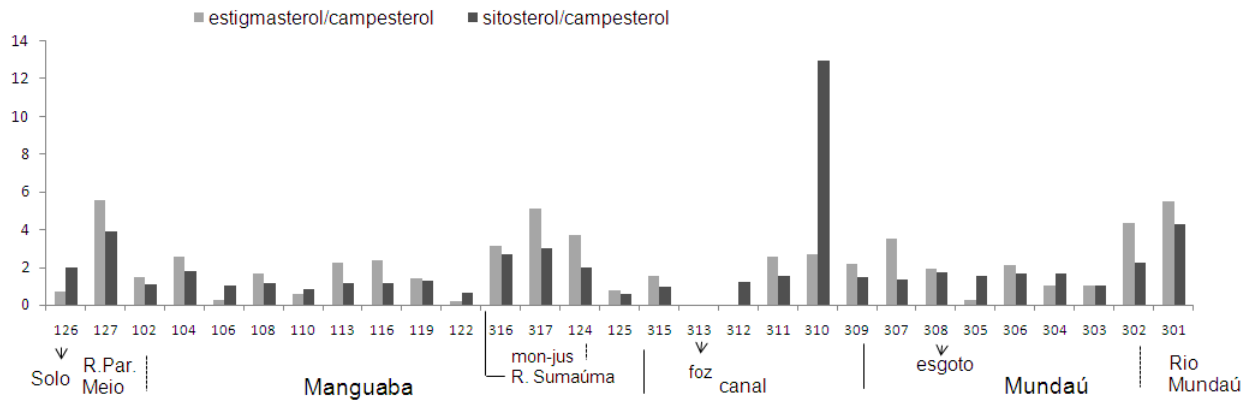


Figura 19: Gráfico com as concentrações de estigmasterol e sitosterol normalizadas pelas concentrações de campesterol por amostra.

Através da Figura 19 é possível observar que a proporção de estigmasterol foi próxima à de sitosterol em quase todas as amostras das lagoas. No solo, a proporção foi aproximadamente 1:1:2. Nas fontes fluviais e nas lagoas em geral a proporção de estigmasterol foi maior que a de sitosterol em quase todas as amostras. No rio Mundaú e Paraíba do Meio, a proporção foi aproximadamente 1:5:4 e no rio Sumaúma 1:5:3.

Em síntese, temos que a produção primária das lagoas é a principal fonte de esteróis e álcoois para o sedimento recentemente depositado no sistema aquático. Apesar de haver uma grande presença de esteróis marcadores de matéria orgânica alóctone, eles foram distribuídos no sistema da mesma forma que os esteróis marcadores de produção autóctone, com incrementos no interior das lagoas. Uma maior proporção destes esteróis dentro das lagoas em relação aos rios sugere que eles são sintetizados nas mesmas, provavelmente por produção primária. Desta forma, grande parte dos esteróis estigmasterol, sitosterol e campesterol é provavelmente sintetizada pelos organismos fitoplactônicos dessas lagoas.

As razões entre os álcoois lineares de cadeia curta e longa, bem como a razão entre as concentrações dos esteróis marcadores exclusivos de fitoplâncton sobre os esteróis marcadores de fitoplâncton e/ou plantas terrestres deixaram clara a maior proporção de matéria orgânica autóctone nas lagoas, a presença de material misturado de ambas as fontes nos rios, e a predominância de fontes alóctones no solo.

6.1.6. Correlação estatística dos resultados de álcoois lineares e esteróis

Estabeleceu-se uma matriz de correlação não-paramétrica segundo Spearman ($p < 0,05$) a partir dos resultados individuais dos álcoois lineares e do fitol para avaliar se havia correlação significativa entre eles. A mesma matriz foi construída também para os resultados individuais dos esteróis. Essas tabelas podem ser consultadas na seção Anexos (APÊNDICE F e G).

A partir das tabelas mencionadas, foi montada uma outra tabela de correlação para alguns álcoois lineares e esteróis selecionados, juntamente com alguns parâmetros do sedimento e da água.

Tabela 17: Matriz de correlação de álcoois lineares, fitol, esteróis e alguns parâmetros da água e do sedimento. Foi feita a correlação não paramétrica de Spearman, considerando-se correlação significativa com $p < 0,05$ (marcada em negrito).

	14ol	16ol	Fitol	24ol	28ol	27 $\Delta^5\beta$	27 Δ^5	27 $\Delta^{5,22}$	28 $\Delta^{5,22}$	28 $\Delta^{5,24(28)}$	28 Δ^5	29 $\Delta^{5,22}$	29 Δ^5	30 Δ^{22}	MO %	N	C	CN	TLE	Sal	pH	Clor	
14ol	1,0																						
16ol	1,0	1,0																					
Fitol	0,5	0,5	1,0																				
24ol	0,4	0,4	0,2	1,0																			
28ol	0,3	0,3	0,2	0,8	1,0																		
27 $\Delta^5\beta$	-0,2	-0,2	-0,5	-0,1	-0,1	1,0																	
27 Δ^5	0,5	0,5	0,7	0,3	0,2	-0,4	1,0																
27 $\Delta^{5,22}$	0,3	0,3	-0,2	0,4	0,2	-0,1	0,1	1,0															
28 $\Delta^{5,22}$	0,9	0,8	0,4	0,3	0,2	-0,1	0,6	0,2	1,0														
28 $\Delta^{5,24(28)}$	0,5	0,5	0,0	0,1	-0,1	-0,2	0,1	0,6	0,3	1,0													
28 Δ^5	0,8	0,8	0,6	0,6	0,4	-0,4	0,7	0,3	0,7	0,5	1,0												
29 $\Delta^{5,22}$	0,4	0,5	0,3	0,6	0,4	-0,3	0,5	0,2	0,5	0,3	0,7	1,0											
29 Δ^5	0,5	0,5	0,7	0,3	0,2	-0,6	0,8	0,2	0,5	0,3	0,7	0,6	1,0										
30 Δ^{22}	0,1	0,0	-0,2	0,0	-0,1	-0,2	-0,2	0,4	0,2	0,3	0,0	0,3	0,0	1,0									
MO %	0,5	0,5	0,7	0,3	0,2	-0,4	0,7	0,3	0,4	0,3	0,6	0,3	0,8	0,0	1,0								
N	0,5	0,4	0,6	0,1	0,0	-0,3	0,7	0,2	0,4	0,2	0,6	0,3	0,7	-0,1	0,8	1,0							
C	0,4	0,4	0,6	0,2	0,1	-0,4	0,7	0,2	0,3	0,3	0,6	0,4	0,7	-0,1	0,7	0,9	1,0						
CN	0,0	0,2	-0,3	0,2	-0,2	-0,2	-0,1	0,3	0,0	0,6	0,0	0,3	0,3	0,2	0,0	-0,1	0,2	1,0					
TLE	0,6	0,5	0,6	0,3	0,2	-0,5	0,8	0,4	0,5	0,4	0,7	0,5	0,8	0,1	0,8	0,7	0,8	0,1	1,0				
Sal	-0,3	-0,4	-0,4	-0,3	-0,1	0,3	-0,5	-0,2	-0,1	-0,3	-0,4	-0,1	-0,6	0,4	-0,5	-0,5	-0,6	-0,6	-0,4	1,0			
pH	0,2	0,1	0,3	0,1	0,0	-0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	0,3	-0,2	0,2	0,2	1,0		
Clorofila	0,2	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0	0,3	0,2	0,2	0,0	0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,4	0,5	0,3	-0,4	0,2	0,2	0,8	1,0	

27 $\Delta^5\beta$ 5 β -colestan-3 β -ol; coprostanol
 27 Δ^5 colest-5-en-3 β -ol; colesterol
 27 $\Delta^{5,22}$ colest-5,22-dien-3 β -ol; dehidrocolesterol
 28 $\Delta^{5,22}$ 24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; diatomsterol
 28 $\Delta^{5,24(28)}$ 24-metilcolesta-5,24(28)dien-3 β -ol; metilenocolesterol

28 Δ^5 24-metilcolesta-5-en-3 β -ol; campesterol
 29 $\Delta^{5,22}$ 24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; estigmasterol
 29 Δ^5 24-etilcolesta-5-en-3 β -ol; sitosterol
 30 Δ^{22} 4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol; dinosterol

Fonte: este trabalho.

De acordo com a Tabela 17, os álcoois lineares de cadeia curta 14ol e 16ol apresentaram uma correlação significativa positiva entre si, bem como com o isoprenóide fitol, com os esteróis $27\Delta^5$ (colesterol), $28\Delta^{5,22}$ (diatomsterol), $28\Delta^{5,24(28)}$ (metilenocolesterol), $28\Delta^5$ (campesterol), $29\Delta^{5,22}$ (estigmasterol), $29\Delta^5$ (sitosterol) e com os parâmetros MO%, C, N e TLE. Desta forma, a ocorrência destes álcoois de cadeia curta está relacionada a um aumento no teor orgânico do sedimento. O álcool 16ol e o Fitol apresentaram correlação negativa com a salinidade.

Os esteróis representativos do plâncton que se correlacionaram entre si foram $27\Delta^5$ (colesterol) e $28\Delta^{5,22}$ (diatomsterol) e $27\Delta^{5,22}$ (dehidrocolesterol) e $28\Delta^{5,24(28)}$ (metilenocolesterol). Além disso, todos estes esteróis apresentaram correlação positiva com o TLE. Os esteróis $27\Delta^5$ (colesterol) e $28\Delta^{5,22}$ (diatomsterol) apresentaram correlação positiva com %MO e N. O esterol $27\Delta^5$ (colesterol) apresentou correlação positiva com o C e negativa com a salinidade. Como estes álcoois de cadeia curta e esteróis supracitados são oriundos de produção fitoplanctônica, há um aumento no teor orgânico sedimentar relacionado à produção autóctone. A correlação negativa entre alguns álcoois e esteróis marcadores de produção fitoplanctônica com a salinidade deve estar relacionada à presença de processos hidrodinâmicos de retrabalhamento dos sedimentos lacustrinos e à diluição dos mesmos por deposição de areias.

Os álcoois lineares de cadeia longa 24ol e 28ol apresentaram correlação significativa apenas entre si e com os esteróis $28\Delta^5$ (campesterol) e $29\Delta^{5,22}$ (estigmasterol), não se correlacionando com mais nenhum outro parâmetro. Provavelmente, os álcoois de cadeia longa (24ol e 28ol) estão relacionados à presença de matéria orgânica alóctone.

Os esteróis representativos das plantas superiores apresentaram correlação positiva entre si, bem como com os esteróis $27\Delta^5$ (colesterol) e $28\Delta^{5,22}$ (diatomsterol), representantes do plâncton. Além disso, esses esteróis se correlacionaram positivamente com %MO, C, N e TLE. Desta forma, temos mais um indício que a ocorrência destes esteróis está relacionada com produção autóctone. Nenhum destes esteróis se correlacionou com o parâmetro CN molar. Os esteróis $28\Delta^5$ (campesterol) e $29\Delta^5$ (sitosterol) apresentaram correlação negativa com a salinidade.

O esterol $30\Delta^{22}$ (dinosterol) não se correlacionou com nenhum álcool ou esterol, tampouco com qualquer outro parâmetro. A composição fitoplanctônica da laguna Manguaba é dominada por cianobactérias e a de Mundaú por uma mistura de cianobactérias e diatomáceas. A ocorrência de dinoflagelados é pequena em comparação aos de mais grupos (Melo-Magalhães *et al.*, 2009), o que pode explicar a ausência do dinosterol.

6.2. ESTERÓIS INDICADORES DE MATÉRIA ORGÂNICA FECAL E SEU ESTADO DE DEGRADAÇÃO

É de se saber que sistemas aquáticos localizados nas proximidades de grandes centros urbanos podem estar sujeitos à descarga de esgoto proveniente desses grandes adensamentos populacionais. Uma avaliação da poluição fecal nos sedimentos do sistema aquático Mundaú-Manguaba foi estimada através do uso de esteróis diretamente associados ao esgoto: $27\Delta^5\beta$ (5β -colestano- 3β -ol; coprostanol), epicoprostanol (5β -colestano- 3α -ol), coprostanona (5β -colestano- 3 -ona) (GRIMALT *et al.*, 1990), bem como através de alguns esteróis biogênicos e/ou derivados de reações diagenéticas (colestanol e colestano; Volkman, 1986), como também através do $27\Delta^5$ (colesterol), de origem não-específica (fontes naturais ou antrópicas).

Os esteróis utilizados para a abordagem da contaminação fecal foram:

$27\Delta^5\beta$	5β -colestano- 3β -ol; coprostanol	$5\alpha 27$	5α -colestano- 3β -ol; colestanol
$27\Delta^5\alpha$	5β -colestano- 3α -ol; epicoprostanol	ona1	5β -colestano- 3 -ona; coprostanona
$27\Delta^5$	colest- 5 -en- 3β -ol; colesterol	ona2	5α -colestano- 3β -ona; colestano

De acordo com a Tabela 18, as cetonas foram encontradas em quantidades abaixo do limite de quantificação em quase todas as estações. Os resultados do $27\Delta^5$ (colesterol) serão utilizados para cálculo da razão coprostanol/colesterol, discutida adiante.

Tabela 18: Tabela com as concentrações dos esteróis em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco por amostra. Abaixo, estatística básica com média, desvio padrão, mínimo e máximo.

estação	$27\Delta^5\beta$	epi	$27\Delta^5$	ona1	ona2
126	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	<LQ
127	2,9	0,6	4,4	0,4	<LQ
102	1,7	1,8	25,7	0,5	<LQ
104	1,0	1,4	11,6	<LQ	<LQ
106	<LQ	<LQ	1,2	<LQ	N/F
108	0,8	0,8	10,8	<LQ	<LQ
110	0,7	0,7	5,5	<LQ	<LQ
113	0,4	0,3	6,6	<LQ	<LQ
116	0,4	0,3	7,5	<LQ	N/F
119	<LQ	<LQ	5,1	<LQ	N/F
122	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	<LQ
316	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ
317	0,2	0,1	1,5	<LQ	<LQ
124	0,8	0,5	9,3	0,3	<LQ
125	<LQ	<LQ	1,0	<LQ	<LQ
315	<LQ	<LQ	1,1	<LQ	<LQ
313	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ
312	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ
311	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	N/F
310	0,1	<LQ	0,3	<LQ	<LQ
309	1,2	0,2	3,2	0,2	<LQ
307	1,0	0,4	15,9	0,3	0,4
308	4,4	0,8	9,8	0,7	0,9
305	0,7	<LQ	3,5	<LQ	<LQ
306	1,1	0,5	6,0	<LQ	<LQ
304	<LQ	<LQ	2,3	<LQ	0,5
303	0,8	0,4	4,4	<LQ	<LQ
302	1,1	0,4	3,8	<LQ	<LQ
301	0,2	<LQ	1,0	<LQ	<LQ
Média	1,1	0,6	5,0	0,4	0,6
Desvpad	1,1	0,4	5,7	0,2	0,3
Mín	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4
mãx	4,4	1,8	25,7	0,7	0,9

Fonte: este trabalho.

O coprostanol e as cetonas mostraram as maiores concentrações na estação 308, próxima à saída do esgoto de Maceió. O coprostanol alcançou a concentração de $4,4 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$ na referida estação, a coprostanona $0,7 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$ e a colestanona $0,9 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$. Estes esteróis devem estar presentes no esgoto sanitário da capital. Em média, o coprostanol (média = $1,1 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$) apresentou quase o dobro da concentração do seu epímero (epicoprostanol). Entretanto, o epicoprostanol não apresentou a maior concentração na mesma estação (308), apresentando apenas $0,8 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$ neste local. Seu valor máximo no sistema aquático foi de $1,8 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sed}}$ na estação 102, próximo à saída do rio Paraíba do Meio.

O epicoprostanol pode ser usado como indicador de tratamento anaeróbico de efluentes domésticos (MCCALLEY *et al.*, 1981), ou mesmo de transformações naturais em sedimentos redutores. Nesse sentido, foi proposta a razão epicoprostanol/coprostanol. Este índice atesta para

o nível de tratamento e/ou degradação do esgoto despejado no sistema. Um aumento nessa razão indica se o esgoto presente é tratado ou já sofreu degradação, logo uma razão mais baixa indica esgoto in natura (MUDGE *et al.*, 1999). O oposto deste índice (coprostanol/epicoprostanol) também foi idealizado, por Venkatesan *et al.* (1989).

Para avaliar a contribuição do esterol fecal em relação a todos os esteróis encontrados, foi calculado o percentual relativo de coprostanol por amostra, índice idealizado por Hatcher *et al.* (1979). Os valores numéricos destes índices podem ser consultados na seção anexos (APÊNDICE E). Valores maiores que 5-6% são característicos de locais contaminados.

O gráfico a seguir (Figura 20) mostra a variação do percentual de coprostanol por amostra e a razão epicoprostanol/coprostanol ao longo das estações.

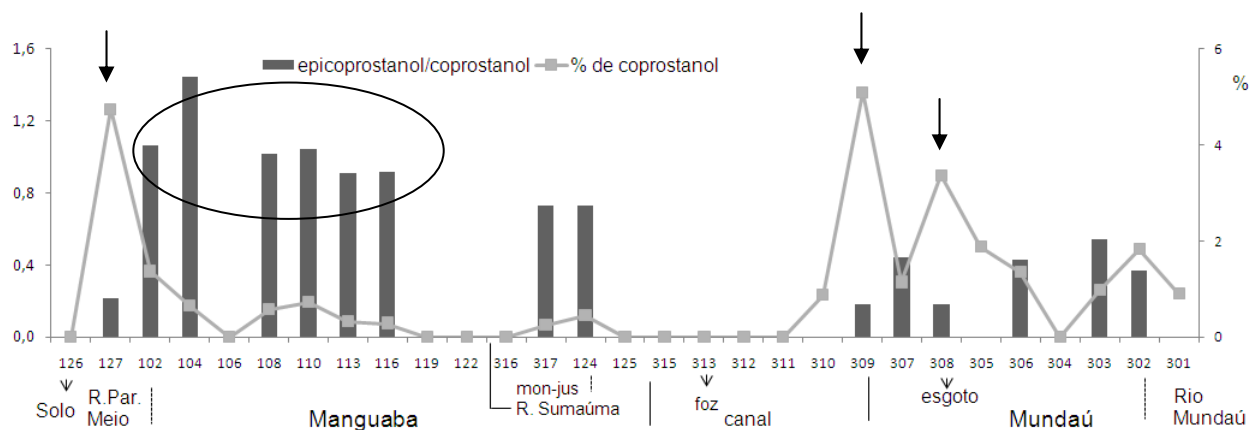


Figura 20: Gráfico com a variação da razão epicoprostanol/coprostanol e o percentual de coprostanol ao longo do sistema aquático.

O sinal antrópico avaliado através da presença de coprostanol foi mais alto na lagoa Mundaú nas proximidades do despejo de esgoto (estação 308 = $4,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ e 3,5% de coprostanol em relação aos demais esteróis), na saída da lagoa Mundaú (estação 309 = $1,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ e 5,1%), na saída do rio Mundaú ($1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ e 1,8%) e no rio Paraíba do Meio ($2,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ e 4,8%). Em ambos os rios houve uma diminuição no percentual e na concentração de coprostanol e um aumento concomitante da razão epicoprostanol/coprostanol em direção às lagoas Manguaba e Mundaú. Isso sugere que o coprostanol é transformado em epicoprostanol à medida que se aproximam das lagoas Manguaba. Não obstante à degradação que o material fecal sofre, temos uma fonte considerável de esteróis fecais através do rio Paraíba do Meio, que deve contribuir por meio do crescimento de cidades ribeirinhas como Pilar, não acompanhadas por um plano de saneamento básico.

O epicoprostanol apresentou concentrações consideráveis em relação ao coprostanol (índice epicopr/copr ≥ 1) na lagoa Manguaba. Em todas as estações da lagoa Mundaú em que

houve epicoprostanol, ele apresentou aproximadamente a metade da concentração do coprostanol (índice epicopr/copr \approx 0,5). Assim, o sedimento de Manguaba possui uma contribuição de esteróis fecais mais degradados que Mundaú. Esta última lagoa deve apresentar uma maior entrada de esgoto in natura do que a lagoa Manguaba, com maiores percentuais de coprostanol em sua região central, quando comparada com a mesma região na lagoa Manguaba.

A seguir, o índice coprostanol/colesterol é proposto para avaliar o grau de contaminação por matéria orgânica fecal. Esta razão indica a contribuição de esgoto para o meio ambiente, sendo valores maiores que 1 característicos de locais extremamente contaminados (Takada *et al.*, 1994), pois equivale à razão encontrada em esgotos brutos (Quéméneur & Marty, 1994). No entanto, outros autores consideram valores maiores que 0,2 como indicativos de contaminação fecal (Grimalt *et al.*, 1990; Mugde & Duce, 2005; Pratt *et al.*, 2007). Além disso, um outro índice muito utilizado (CANUEL *et al.*, 1996; CHAN *et al.*, 1998b; FERNANDES *et al.*, 1999b; CARREIRA *et al.*, 2004; PRATT *et al.*, 2007) é a razão coprostanol / (coprostanol + colestanol) ou $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol. Este índice indica se há redução *in situ* do colesterol ou se há contaminação por esgotos e considera valores acima de 0,7 característicos de locais contaminados e menores que 0,3 locais não contaminados. Valores intermediários de $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol podem refletir um aporte significativo de colestanol pela comunidade fitoplanctônica devido ao aumento de nutrientes associados a descargas antropogênicas (Grimalt *et al.*, 1990). Todavia, este critério pode ser muito restritivo em ambientes tropicais (Isobe *et al.*, 2002; Carreira *et al.*, 2004 e Gebara, 2006) sujeitos a maior degradação bacteriana em função da alta temperatura, sendo assim valores maiores que 0,5 são mais adequados na caracterização de contaminação nestes locais. Os valores numéricos destes índices podem ser consultados na seção anexo (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e a sua distribuição nos sedimentos dos compartimentos na Figura 21.

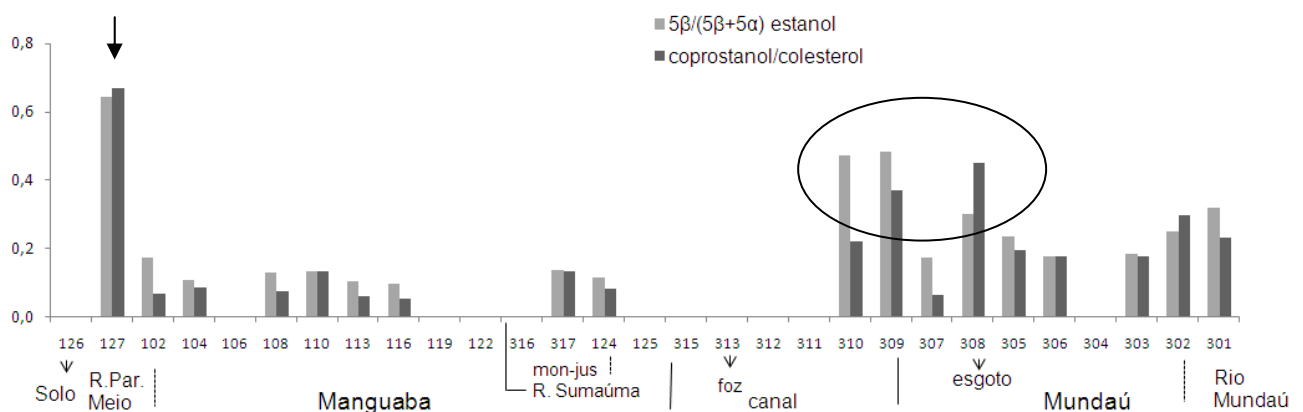


Figura 21: Gráfico com as concentrações de coprostanol/colesterol; coprostanol/(coprostanol+colestanol) ou $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol; e coprostanona/(coprostanona+colestanona) ou $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanona, por amostra.

A região do Rio Paraíba do Meio apresentou os mais altos valores de coprostanol/colesterol e $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol, acima de 0,6. A estação 308 e a região sob sua influência (estações 309 e 310) apresentaram valores próximos de 0,4. Este índice não aponta para uma contaminação na região da laguna Mundaú próxima à descarga de esgotos, e aponta para contaminação incipiente no rio Paraíba do Meio.

Mesmo após todos os cálculos e inferências sobre a matéria orgânica fecal é difícil estabelecer o grau de contaminação do sistema aquático, visto que não há um índice pré-estabelecido que defina uma concentração limite acima da qual o ambiente estaria contaminado. A abordagem mais utilizada para definir melhor a contaminação do ambiente seria fazer uma comparação entre os resultados obtidos e resultados de outros trabalhos em ecossistemas semelhantes. A Tabela 19 relaciona a concentração de coprostanol encontrada em diversos ambientes.

Tabela 19: Concentrações de coprostanol encontradas em diversos locais.

Localização	Camada Sedimentar (cm)	Tipo de Ambiente	Faixa de Concentração (ng.g ⁻¹)	Referência
Lago Kizaki, Japão	superficial	Eutrófico, anóxico	2300	(NISHIMURA, 1982)
Cidade do Cabo, África do Sul	superficial	costeiro	<10 - 824	(BARTLETT, 1987)
Barcelona, Espanha	0 - 3	Costeiro	1000-390000	(GRIMALT <i>et al.</i> , 1990)
Lagoa de Venezia, Itália	Superficial	Lagunar	30-4860	(FATTORE <i>et al.</i> , 1996)
Baía de Moreton, Austrália	0 - 9	Baía semi-fechada, oligotrófica	<LQ - 1400	(PRATT <i>et al.</i> , 2007)
Estuário Bilbao, Espanha	0 - 0,5	Estuarino	2200-293000	(GONZÁLEZ-OREJA <i>et al.</i> , 1998)
Oceano Atlântico (EUA)	superficial	Mar profundo	12	(TAKADA <i>et al.</i> , 1994)
Estuário do Rio Capibaribe, PE	0 - 3	Estuarino	520 - 7310	(FERNANDES <i>et al.</i> , 1999b)
Baía de Guanabara, RJ	0 - 3	Costeiro	335 - 40003	(CARREIRA, 2000)
Angra dos Reis, RJ	0 - 3	Costeiro	<LQ - 7976	(OLIVEIRA, 2008)
Mundaú-Manguaba, AL	0 - 3	Lagunar	<LQ - 4396	Presente estudo

Ao compararmos os valores encontrados com outros ecossistemas brasileiros notamos que o sistema está com valores na mesma ordem de grandeza de locais levemente contaminados (Angra dos Reis e Rio Capibaribe), e uma ordem de grandeza abaixo da Baía de Guanabara, local de extrema contaminação fecal.

A poluição fecal é incipiente e já significativa no sistema, mas ainda não atingiu grau de extrema contaminação. Podemos ainda especular que a rápida reciclagem da matéria orgânica na coluna de água pode estar efetivamente metabolizando e reutilizando a matéria orgânica excedente (antrópica) que se remete ao sistema, inclusive o material fecal, atenuando a deposição e acumulação de material fecal nos sedimentos.

A partir de todos os índices para matéria orgânica fecal podemos perceber que há dois locais com contribuições distintas de matéria orgânica fecal. As estações próximas à saída de esgoto de Mundaú tiveram a maior contaminação fecal in natura, com menores índices de degradação do material fecal. Provavelmente a degradação é mais lenta em função de uma entrada maior de material fecal, proveniente da descarga de efluentes domésticos urbanos de Maceió, combinada com o perfil enclausurado deste setor da lagoa receptora. Já o Rio Paraíba do Meio e as imediações da sua desembocadura apresentaram valores igualmente altos de esteróis fecais, mas os índices de degradação apontam para um material mais degradado. Imagina-se que a entrada de esteróis para este rio esteja relacionada com pequenas comunidades ribeirinhas e/ou criações de animais para subsistência das mesmas, não representando uma contaminação fecal importante.

6.3. TRANSFORMAÇÕES DIAGENÉTICAS RECENTES DOS ESTERÓIS

Para melhor compreender o resultado do sinal autóctone e alóctone dos esteróis no sedimento devemos considerar tanto as mudanças nas fontes matéria orgânica para as lagoas quanto os processos diagenéticos envolvidos. Isso deve ser levado em conta principalmente em se tratando de sedimentos superficiais, ainda sujeitos a transformações em função do contato com as águas das lagoas.

Os esteróis juntamente com seus respectivos estanóis são listados a seguir:

$28\Delta^{5,22}$	24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; diatomsterol	$28\Delta^{22}$	24-metilcolesta-22-en-3 β -ol; diatomstanol
$27\Delta^5$	colest-5-en-3 β -ol; colesterol	5 α 27	5 α -colestan-3 β -ol; colestanol
$28\Delta^5$	24-metilcolesta-5-en-3 β -ol; campesterol	5 α 28	24-metil-5 α -coletan-3 β -ol; campestanol
$29\Delta^5$	24-etilcolesta-5-en-3 β -ol; sitosterol	5 α 29	24-etil-5 α -colestan-3 β -ol; sitostanol

Nesse sentido, foram utilizadas razões entre os estanóis e seus respectivos esteróis (ou estenol com uma ligação dupla ou insaturação). Essa abordagem já foi utilizada em inúmeros trabalhos (GAGOSIAN *et al.*, 1979; READMAN *et al.*, 1986; GREEN *et al.*, 1992; FATTORE *et al.*, 1996; MUDGE *et al.*, 1999; EGANHOUSE *et al.*, 2001; JENG *et al.*, 2001; ARZAYUS *et al.*, 2004; RUSHDI *et al.*, 2006). Presume-se que a única fonte de estanol seja o próprio esterol. Essa condição de redução da ligação dupla ocorre quando o esterol é degradado, sugerindo uma alteração na matéria orgânica depositada feita pela proliferação de microorganismos a altas temperaturas (FERNANDES *et al.*, 1999b).

As razões calculadas foram $28\Delta^{22}/28\Delta^{5,22}$ (diatomstanol/diatomsterol); $5\alpha 27/27\Delta^5$ (colestanol/colesterol); $5\alpha 28/28\Delta^5$ (campestanol/campesterol); $5\alpha 29/29\Delta^5$ (sitostanol/sitosterol).

Os resultados numéricos das razões calculadas podem ser consultados na seção Anexos, APÊNDICE H e na Figura 22.

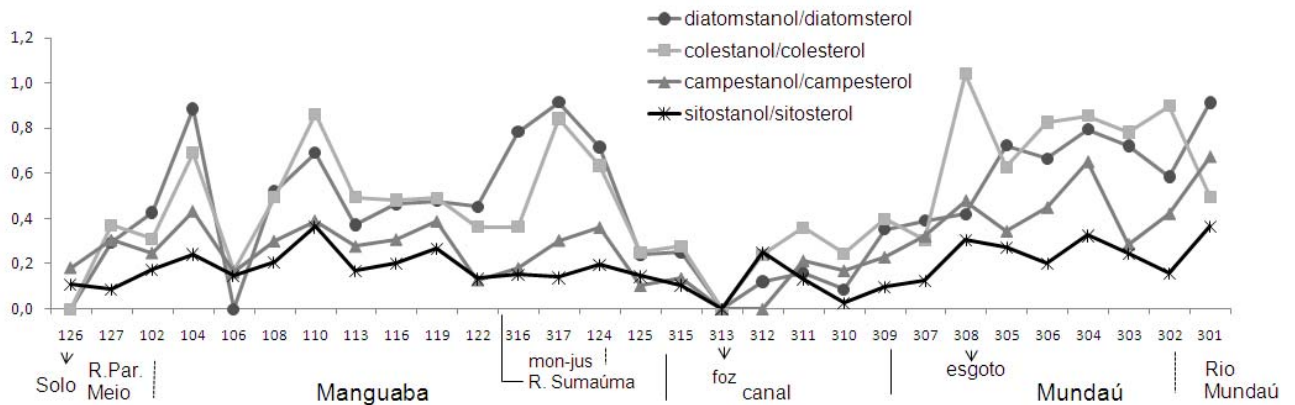


Figura 22: Gráfico com as razões utilizadas para indicar estado de transformação diagenética sedimentar.

Razões entre os estanois e esteróis. Nota: $28\Delta^{22}/28\Delta^{5,22}$ (diatomstanol/diatomsterol); $5\alpha 27/27\Delta^5$ (colestanol/colesterol); $5\alpha 28/28\Delta^5$ (campestanol/campesterol); $5\alpha 29/29\Delta^5$ (sitostanol/sitosterol).

Os índices apontam para uma degradação preferencial na região central das lagoas e nos rios Sumaúma e Mundaú. Os valores encontrados foram acima dos relatados em sedimentos altamente redutores de sistemas lacustres, que foram em torno de 0,35 para a razão colestanol/colesterol (NISHIMURA, 1978). As regiões dos canais e o Rio Paraíba do Meio parecem ter fontes menos representativas e/ou diagênese menos efetiva, com razões mais baixas que nos demais locais.

Em relação às diferentes razões observadas, os esteróis com maiores índices de degradação foram o colesterol e o diatomsterol, originários do plâncton. Dessa forma, o sistema aquático provavelmente recicla esse material autóctone com grande facilidade, por ser um material mais lábil. Já o sitosterol apresentou índice diagenético menos expressivo, não ultrapassando 0,4. Provavelmente este esterol se degrada com mais dificuldade, visto que parte dele pode ser oriunda de plantas superiores, organismos providos parede celular celulósica. Essa maior labilidade do material fitoplanctônico em relação ao material alóctone também foi observada por Canuel *et al.* (1996). Podemos sugerir então que os valores de esteróis de produção fitoplanctônica encontrados subestimam a produção primária que ocorre na coluna d'água, uma vez que são rapidamente reciclados.

6.4. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA POR COMPONENTES PRINCIPAIS (APC)

Numa tentativa de superar a dificuldade na interpretação de resultados de um grande número compostos aqui avaliados, serão considerados todos os compostos simultaneamente no tratamento estatístico. Tal abordagem gera uma grande quantidade de informações que devem ser analisadas em conjunto, exigindo técnicas estatísticas multivariadas que facilitem a visualização das relações entre as variáveis consideradas (MEGLEN, 1992; ZITKO, 1994; VEGA *et al.*, 1998). Utilizou-se do método estatístico não-paramétrico de análise por componentes principais (APC) para avaliar esses resultados em conjunto, e tentar agrupá-los para definir as fontes dos compostos para o sistema aquático.

Nesta análise, cada amostra é representada como um ponto num espaço multidimensional formado pelo número de variáveis escolhidas. A APC faz a transformação para um sistema mais simples ao substituir as variáveis distribuídas espacialmente pelas suas combinações lineares (ou correlações), chamadas componentes principais (MEGLEN, 1992). Portanto, a APC é usada como uma análise exploratória para investigar quantos componentes são necessários para explicar a variância de um certo conjunto de dados (SALAU *et al.*, 1997). Todos os componentes foram projetados em planos bidimensionais, podendo ser representados pelas variáveis ou pelas estações (MEGLEN, 1992). Tanto os esteróis quanto os álcoois lineares foram considerados individualmente, em função das questões levantadas sobre a origem autóctona ou alóctona desses compostos.

A análise de APC revelou que dois fatores representaram 50% da variância total dos dados. Este valor é razoável quando agrupamos todos os resultados de marcadores moleculares, pois há outras variáveis que influenciaram na distribuição espacial destes marcadores, como granulometria, teor de matéria orgânica, entre outros. Os resultados para os fatores 1 e 2 estão correlacionados no plano bidimensional na Figura 23.

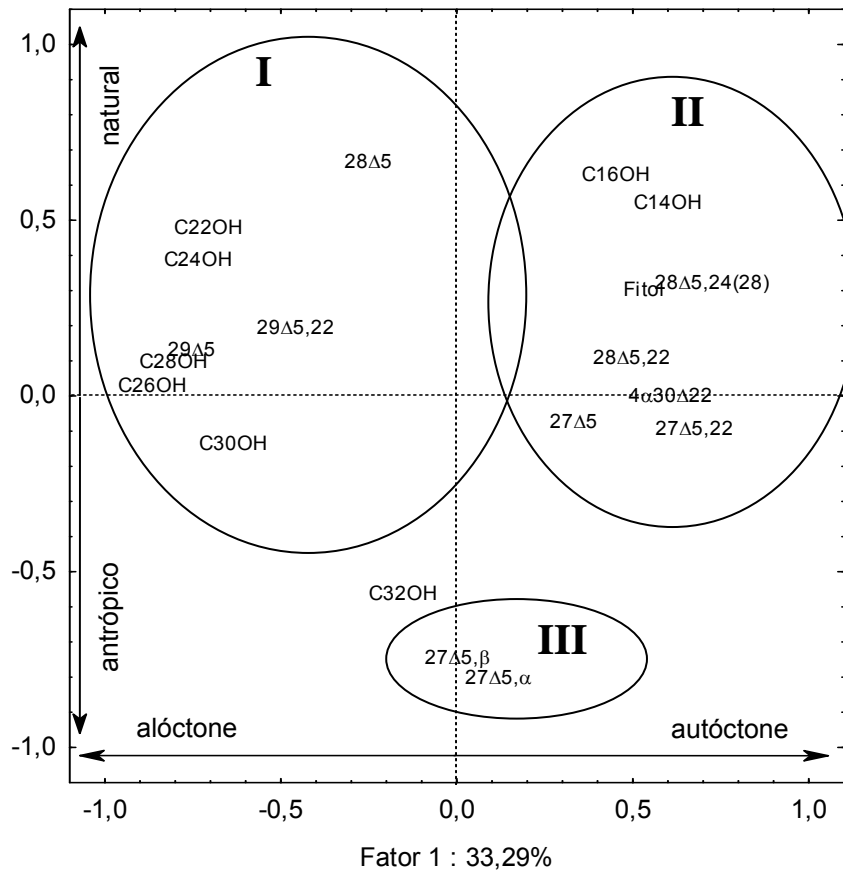


Figura 23: Análise das componentes principais, considerando-se os diferentes compostos analisados como variáveis. I = Aporte alóctone, II = Aporte autóctone, III = Aporte fecal.

Os esteróis marcadores de produção fitoplanctônica, juntamente com o colesterol, fitol e os álcoois lineares de cadeia curta C_{14} -OH e C_{16} -OH contribuíram positivamente no fator 1, enquanto que os esteróis marcadores de matéria orgânica alóctone e de água doce (campesterol, estigmasterol e sitosterol) e os álcoois lineares de cadeia longa apresentaram valores negativos para esse fator. Considerando-se as fontes potenciais dos marcadores considerados, podemos afirmar que o fator 1 divide os aportes autóctones de algas e zooplâncton (valores positivos) dos aportes de fontes de algas de água doce e/ou plantas superiores (ou alóctone, valores negativos).

É interessante notar que os esteróis marcadores de matéria orgânica fecal (coprostanol e epicoprostanol) ficaram agrupados na parte negativa do fator 2. A maior parte dos outros compostos se agrupou na parte positiva para o fator 2, exceto o C_{32} -OH. Desta forma, atribuiu-se a este fator o aporte antrópico para valores negativos, e aporte natural para positivos.

A Figura 24 mostra a projeção das estações de coleta da APC sobre o plano bidimensional dos fatores 1 e 2, permitindo identificar-se as variações na composição da matéria orgânica ao longo das estações amostradas na área de estudo.

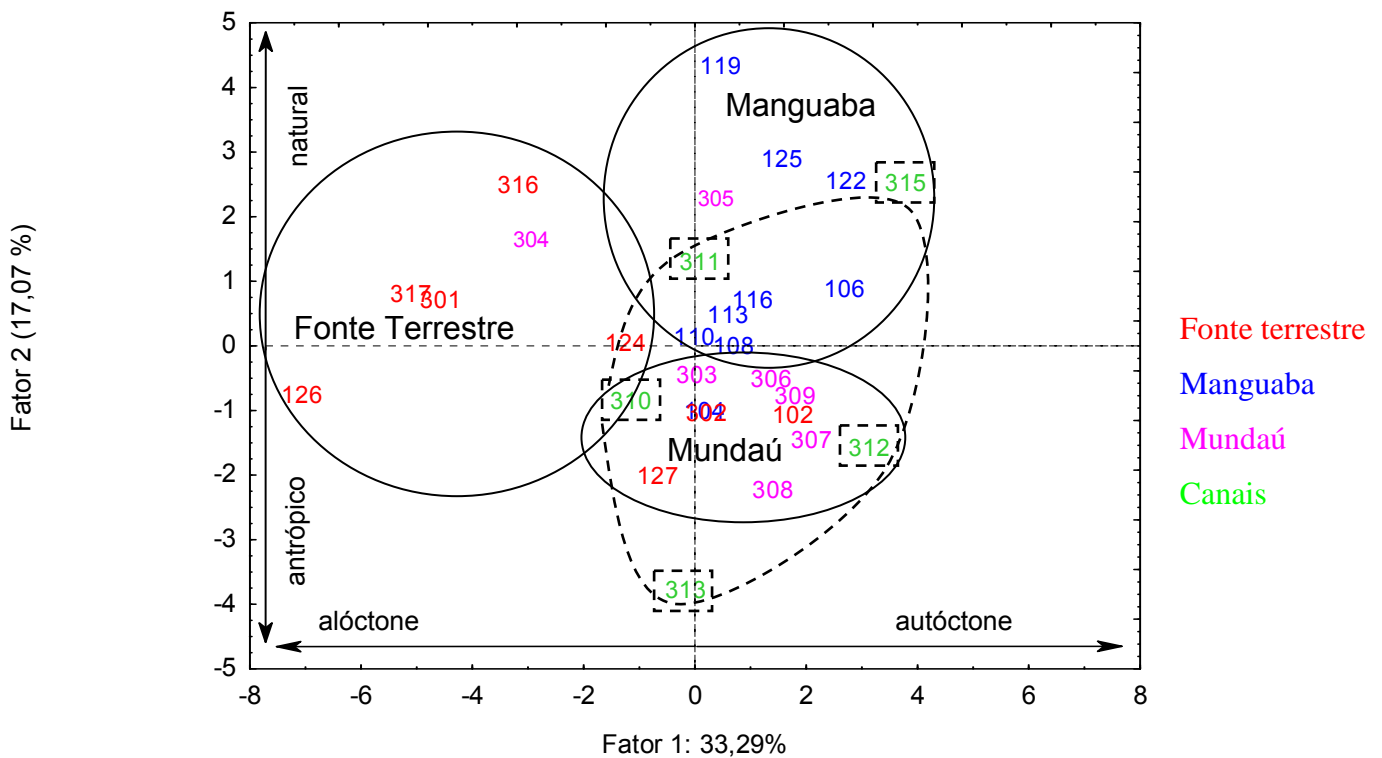


Figura 24: Análise das Componentes Principais considerando-se as estações como variáveis. Em vermelho, as estações representativas das entradas alóctones (solo, rios e desembocadura dos rios); em azul, estações da lagoa Manguaba; em rosa, as estações de Mundaú, incluindo-se as representantes de descarga de efluentes domésticos (308); e em verde, as estações dos canais de ligação das lagoas com o mar, ligadas em pontilhado.

As estações representativas do aporte alóctone (em vermelho) se mantiveram negativas de acordo com o fator 1, sendo que a principal amostra representante deste aporte ficou no extremo negativo deste fator. A maioria das outras estações apresentou valores positivos para o mesmo fator.

As estações da lagoa Manguaba (em azul) se aglomeraram na porção mais positiva do fator 2 (exceto 104). Já as estações da lagoa Mundaú (em rosa) apresentaram um maior espalhamento, sendo que a representativa de entrada de esgoto doméstico (308) apresentou-se bem negativa para o mesmo fator. As estações dos canais (em verde) que saem de Mundaú (310 e 312) também apresentaram valores negativos para o fator 2, possivelmente em função da proximidade para com a fonte fecal de Mundaú. Além delas, as estações do rio Paraíba do Meio (127 e 102) apareceram próximas às estações de Mundaú, na porção negativa para este fator.

A presença de compartimentos no sistema aquático é clara a partir do APC feito com os marcadores moleculares. Pôde-se distinguir a fonte alóctone de matéria orgânica pelas amostras

de solo e dos rios Sumaúma e Mundaú, que ficaram agrupadas separadamente das demais. As estações do rio Paraíba do Meio (127 e 102) se agruparam próximas à lagoa Mundaú, provavelmente em função da presença de material fecal que esse rio apresentou.

A fonte autóctone permitiu diferenciação das duas lagoas Manguaba e Mundaú, separadas por influências naturais (em Manguaba) e mistura de aportes autóctone e antrópico (em Mundaú). As estações da região dos canais (transição para o mar) se agruparam de acordo com a influência de cada lagoa (Mundaú ou Manguaba), sendo que as estações 310, 312 e 313 estão mais sujeitas à influência da lagoa Mundaú, e a estação 315, à lagoa Manguaba. A estação 311 recebe materiais principalmente do rio dos Remédios e da lagoa Mundaú, daí seu distanciamento das demais estações sob influência desta lagoa.

7. CONCLUSÃO

A utilização de marcadores moleculares de algumas das principais classes de lipídios (álcoois lineares e esteróis) permitiu inferências sobre a origem e diagênese recente da matéria orgânica nos sedimentos depositados no sistema lagunar Mundaú-Manguaba.

A fonte maior de álcoois lineares e esteróis para o sedimento do sistema lagunar é a sua produtividade primária. Os sedimentos do interior das lagoas apresentaram forte sinal de deposição de matéria orgânica autóctona, com algum aporte de material terrígeno nas proximidades de desembocadura dos rios. Incrementos na contribuição de todos os marcadores moleculares, como também dos marcadores específicos de produção fitoplanctônica, foram observados no interior das lagoas. Houve uma visível diferenciação entre as lagoas, com maior contribuição de matéria orgânica natural para Manguaba e uma mistura de aportes natural e antrópico para Mundaú.

Os álcoois lineares de cadeia longa apresentaram uma distribuição condizente com o sinal alóctone, com percentuais maiores nas amostras representativas destas fontes. Os rios Sumaúma e Mundaú foram os que obtiveram maiores concentrações para estes marcadores de contribuição terrestre, e aparecem como os de maior importância na contribuição de aportes terrestres para o sistema.

Os esteróis não representaram bem a fonte alóctone visto que as moléculas que seriam marcadoras de origem terrestre tiveram também origem autóctone no sistema. Apenas razões entre os esteróis de contribuição exclusivamente autóctone normalizadas pelas concentrações dos esteróis de origem terrígena e/ou fitoplanctônica puderam mostrar o sinal alóctone presente nos rios, traduzidos por valores menores desta razão nos mesmos e maiores nas lagoas.

Os canais de ligação com o mar provavelmente estão mais sujeitos a processos deposicionais marinhos, com predominância de areias e pouca importância orgânica. A única exceção foi a estação 310 com alto teor de sitosterol, provável remanescente de produção primária e/ou entrada lateral de material do manguezal que ali se depositou em função do transporte por corrente de maré. Para todos os demais resultados de álcoois lineares e esteróis as concentrações encontradas estiveram próximas ao limite de quantificação.

O sinal antrópico avaliado através da presença de matéria orgânica fecal foi detectado na lagoa Mundaú nas proximidades do despejo de esgoto ($4,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ de coprostanol) e um pouco menos expressivo no rio Paraíba do Meio ($2,9 \mu\text{g.g}^{-1}$). A razão epicoprostanol/coprostanol apontou para um material mais degradado no rio em questão, e um esgoto in natura não tratado na lagoa Mundaú. A saída do rio Mundaú também apresentou teores consideráveis de coprostanol ($1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$), mas este esterol fecal deve ser rapidamente degradado, o que é indicado pela alta razão epicoprostanol/coprostanol ali encontrada. Isso pode ter ocorrido por haver um menor aporte de

material fecal para o sedimento do rio do que para a estação 308, o que possibilita uma maior eficiência na degradação do mesmo.

De acordo com os índices calculados para transformações diagenéticas, em ambas as lagunas há uma rápida reciclagem da matéria orgânica nos sedimentos superficiais, com ênfase na degradação dos marcadores de produção autóctone (colestanol/colesterol e diatomstanol/diatomsterol $\approx 0,6$) em relação aos marcadores alóctones (campestanol/campesterol e sitostanol/sitosterol $\approx 0,3$). Em relação às fontes fluviais, os rios Sumaúma e Mundaú apresentaram maiores razões para degradação do que o Rio Paraíba do Meio.

A análise estatística de APC confirmou que parte da contribuição dos esteróis sitosterol, estigmasterol e campesterol representa aporte alóctone, sendo que esses esteróis se agruparam próximos aos álcoois lineares de cadeia longa. Além disso, essa avaliação estatística deixou clara a compartimentação do sistema da seguinte forma:

- i. A amostra de solo, representante principal da fonte terrestre, se caracterizou por um sinal expressivo da fonte terrestre, seguida pelas amostras das fontes fluviais dos rios Sumaúma e Mundaú. O rio Sumaúma apresentou o maior sinal para todos os marcadores moleculares naturais alóctones e o Paraíba do Meio apresentou um maior sinal fecal. Todos os rios apresentaram um menor sinal autóctone quando comparados às lagunas.
- ii. A laguna Mundaú apresentou intensa produção primária na sua região central, favorecida por aportes antrópicos de esgoto. Esta laguna apresenta níveis leves de contaminação por material fecal nos sedimentos.
- iii. A laguna Manguaba apresenta igualmente alta produção primária em seu interior, com maior presença de material autóctone natural.
- iv. A região jusante do sistema, composta pelos canais de ligação com o mar, sofre ainda alguma influência das lagunas, mas possui predominantemente areia em sua composição e baixos teores de matéria orgânica associada.

8. REFERÊNCIAS

ALT-EPPING, U.; MIL-HOMENS, M.; HEBBELN, D.; ABRANTES, F.; SCHNEIDER, R. R. Provenance of organic matter and nutrient conditions on a river- and upwelling influenced shelf: A case study from the Portuguese Margin. *Marine Geology*, v.243, n.1-4, p.169-179, 2007.

ANA. 2006. Plano de Ações e Gestão Integrada do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba - CELMM. ANA - Agência Nacional de Águas. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/celmm/>. Acesso em novembro, 2006.

ANDREWS, J. E.; GREENAWAY, A. M.; DENNIS, P. F. Combined carbon isotope and C/N ratio as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts bay, Kingston harbour, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.46, p.743-756, 1998.

ARZAYUS, K. M.; CANUEL, E. A. Organic matter degradation in sediments of the York River estuary: Effects of biological vs. physical mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.69, n.2, p.455-464, 2004.

BACHTIAR, T.; COAKLEY, J. P.; RISK, M. J. Tracing sewage-contaminated sediments in Hamilton Harbour using selected geochemical indicators. *Science of The Total Environment*, v.179, n.1-3, p.3-16, 1996.

BARTLETT, P. D. Degradation of coprostanol in an experimental system. *Marine Pollution Bulletin*, v.18, n.1, p.27-29, 1987.

BETHELL, P. H.; GOAD, L. J.; EVERSLED, R. P.; OTTAWAY, J. The Study of Molecular Markers of Human Activity: The Use of Coprostanol in the Soil as an Indicator of Human Faecal Material. *Journal of Archaeological Science*, v.21, n.5, p.619-632, 1994.

BIRGEL, D.; STEIN, R.; HEFTER, J. Aliphatic lipids in recent sediments of the Fram Strait/Yermak Plateau (Arctic Ocean): composition, sources and transport processes (revised version February 19th, 2004). *Marine Chemistry*, v.88, n.3-4, p.127-160, 2004.

BORDOVISKIY, O. K. Sources of organic matter in marine basins. *Marine Geology*, v.3, p.5-31, 1965.

BROWN, R. C.; WADE, T. L. Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall. *Water Research*, v.18, n.5, p.621-632, 1984.

CANUEL, E. A.; MARTENS, C. S. Reactivity of recently deposited organic matter: degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60, n.10, p.1793-1806, 1996.

CARREIRA, R. S. *Investigação sobre o Acréscimo da Estocagem de Carbono em Ambientes fertilizados pela Ação Antropogênica: a Baía de Guanabara como modelo*. Doutorado em Química - Departamento de Química, PUC-RJ, Rio de Janeiro. 2000. 200 f.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.60, n.4, p.587-598, 2004.

CHAN, K.-H.; LAM, M. H.; POON, K.; YEUNG, H.; CHIU, T. K. Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters. *Water Research*, v.32, n.1, p.225-235, 1998a.

CHAN, K.-H.; LAM, M. H. W.; POON, K.-F.; YEUNG, H.-Y.; CHIU, T. K. T. APPLICATION OF SEDIMENTARY FECAL STANOLS AND STEROLS IN TRACING SEWAGE POLLUTION IN COASTAL WATERS. *Water Research*, v.32, n.1, p.225-235, 1998b.

CHIKARAISHI, Y.; MATSUMOTO, K.; KITAZATO, H.; OHKOUCHI, N. Sources and transformation processes of pheopigments: Stable carbon and hydrogen isotopic evidence from Lake Haruna, Japan. *Organic Geochemistry*, v.38, p.985-1001, 2007.

CHIKARAISHI, Y.; YAMADA, Y.; NARAOKA, H. Carbon and hydrogen isotopic compositions of sterols from riverine and marine sediments. *Limnology & Oceanography*, v.50, n.6, p.1763-1770, 2005.

CHOI, S. M.; KWAN, S. Y.; WONG, C. M. Studies of coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) in environmental samples by Tandem Mass Spectrometry. *Microchemical Journal*, v.53, p.54-64, 1996.

DACHS, J.; BAYONA, J. M.; FILLAUX, J.; SALIOT, A.; ALBAIGES, J. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Marine Chemistry*, v.65, n.3-4, p.195-210, 1999.

DUAN, Y. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry*, v.31, n.2-3, p.159-167, 2000.

EGANHOUSE, R. P., Ed. *Molecular markers in environmental geochemistry*. Washington: American Chemical Society, 426p. ACS Symposium Series. v.671, 1997.

EGANHOUSE, R. P.; SHERBLOM, P. M. Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor. *Marine Environmental Research*, v.51, n.1, p.51-74, 2001.

EMBRAPA. 2008. Monitoramento por satélite - Brasil visto do espaço. em: <http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br/>. Acesso em março, 2008.

FATTORE, E.; BENFENATI, E.; MARELLI, R.; COOLS, E.; FANELLI, R. Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere*, v.33, n.12, p.2383-2393, 1996.

FERNANDES, M. B.; ELIAS, V. O.; CARDOSO, J. N.; CARVALHO, M. S. Sources and fate of n-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. *Organic Geochemistry*, v.30, n.9, p.1075-1087, 1999a.

FERNANDES, M. B.; SICRE, M. A.; CARDOSO, J. N.; MACEDO, S. J. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *The Science of The Total Environment*, v.231, n.1, p.1-16, 1999b.

FERNANDEZ, M. A. D. S. *Geoquímica de metais pesados na Região dos Lagos, RJ: Uma proposta de estudo integrado*. Mestrado em Geociências - Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói. 1994. 163 f.

GAGOSIAN, R.; LEE, C.; HEINZER, F. Process controlling the stanol/stenol ratio in Black Sea seawater and sediments. *Nature*, v.280, p.574-576, 1979.

GEBARA, L. M. *Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ)*. Dissertação de Mestrado - Química, PUC-Rio, Rio de Janeiro. 2006. 120 f.

GOGOU, A.; STEPHANOU, E. G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 2. Polar biomarkers in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, v.85, n.1-2, p.1-25, 2004.

GONZÁLEZ-OREJA, J. A.; SAIZ-SALINAS, J. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. *Marine Pollution Bulletin*, v.36, n.11, p.868-875, 1998.

GREEN, G.; SKERRATT, J. H.; LEEMING, R.; NICHOLS, P. D. Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algae and sediments near Davis station in eastern Antarctica: A regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment. *Marine Pollution Bulletin*, v.25, n.9-12, p.293-302, 1992.

GRIMALT, J. O.; ALBAIGES, J. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (Western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Marine Geology*, v.95, p.207-224, 1990.

HATCHER, P. G.; MCGILIVARY, P. A. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environmental Science & Technology*, v.13, n.10, p.1225-1229, 1979.

HUGHES, K. A.; THOMPSON, A. Distribution of sewage pollution around a maritime Antarctic research station indicated by faecal coliforms, *Clostridium perfringens* and faecal sterol markers. *Environmental Pollution*, v.127, n.3 SU -, p.315-321, 2004.

IBAMA. 2000. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em: www.ibama.gov.br. Acesso em novembro, 2006.

JAFFE, R.; RUSHDI, A. I.; MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Natural product biomarkers as indicators of sources and transport of sedimentary organic matter in a subtropical river. *Chemosphere*, v.64, n.11, p.1870-1884, 2006.

JENG, W.-L.; HAN, B.-C. Coprostanol in a Sediment Core from the Anoxic Tan-Shui Estuary, Taiwan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.42, n.6, p.727-735, 1996.

JENG, W.-L.; HUH, C.-A. Comparative study of sterols in shelf and slope sediments off northeastern Taiwan. *Applied Geochemistry*, v.16, n.1, p.95-108, 2001.

JENG, W.-L.; HUH, C.-A. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. *Organic Geochemistry*, v.35, n.5, p.647-660, 2004.

JENG, W.-L.; HUH, C.-A.; CHEN, C.-L. Alkanol and sterol degradation in a sediment core from the continental slope off southwestern Taiwan. *Chemosphere*, v.35, n.11, p.2515-2523, 1997.

JENG, W.-L.; LIN, S.; KAO, S.-J. Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v.50, n.6-7, p.1179-1201, 2003.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. *An introduction to organic geochemistry*. Geochemistry Series. London: Longman Scientific & Technical, 1993. 265 p.

KJERFVE, B. *Coastal Lagoons Processes*. Amsterdam: Elsevier, 1994. 577 p.

KNOPPERS, B.; CARMOUZE, J. P.; MOREIRA-TURCQ, P. F. Nutrient dynamics, metabolism and eutrophication of lagoons along the east fluminense coast, state of Rio de Janeiro, Brazil. In: KNOPPERS, B., *et al* (Ed.). *Environmental geochemistry of coastal lagoon systems*. Rio de Janeiro, 1999. 123-154 p.

KNOPPERS, B. A.; SOUZA, W. F. L.; MACHADO, E. C.; MEDEIROS, P. R. P.; M.M., S.; SANTOS JUNIOR, R. C.; CARREIRA, R. S.; NAZÁRIO, M.; RIBEIRO, M. A. T. S. B.; BERNARDES, M. C. *A interface terra-mar do Sistema Lagunar de Mundaú-Manguaba (AL): Estado Trófico e Balanço de Nutrientes*. In: Florianópolis, SC. *Anais do CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR*. 2007.

LAUREILLARD, J.; SALIOT, A. Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. *Marine Chemistry*, v.43, p.247-261, 1993.

LEHNINGER, A. L. *Biochemistry. The molecular basis of cell structure and functions*. New York: Worth Publishers Inc., 1970. 833 p.

LI, D.; SHIM, W. J.; DONG, M.; OH, S. H. H. Application of nonylphenol and coprostanol to identification of industrial and fecal pollution in Korea. *Marine Pollution Bulletin*, v.54, n.1, p.101-107, 2007.

MELO-MAGALHÃES, E. M.; MEDEIROS, P.R.P.; LIRA, M. C. A.; KOENING, M. L.; MOURA, A. N. Determination of Eutrophic Regions on Mundaú/Manguaba Lagoons, Alagoas - Brazil, through studies with phytoplanktonic community. *Brazilian Journal of Biology*, v.69, issue 2. 2009.

MALDONADO, C.; VENKATESAN, M. I.; PHILLIPS, C. R.; BAYONA, J. M. Distribution of Trialkylamines and Coprostanol in San Pedro Shelf Sediments Adjacent to a Sewage Outfall. *Marine Pollution Bulletin*, v.40, n.8, p.680-687, 2000.

MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; GAMBA, R. G.; PELLIZARI, V. H. Sterols and fecal indicator microorganisms in sediments from Admiralty Bay, Antarctica. *Brazilian Journal of Oceanography*, v.53, n.1/2, p.1-12, 2005.

MARTY, Y.; QUEMENEUR, M.; AMINOT, A.; LE CORRE, P. Laboratory study on degradation of fatty acids and sterols from urban wastes in seawater. *Water Research*, v.30, n.5, p.1127-1136, 1996.

MCCALLEY, D. V.; COOKE, M.; NICKLESS, G. Effect of sewage treatment on faecal sterols. *Water Research*, v.15, p.1019-1025, 1981.

MCCALLISTER, S. L.; BAUER, J. E.; DUCKLOW, H. W.; CANUEL, E. A. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*, v.37, n.4, p.454-468, 2006.

MEDEIROS, P. R. P. Influência da Agroindústria Canaveieira na Qualidade da Água do Rio Mundaú, Maceió (AL). *Boletim de Estudos de Ciências do Mar*, n.9, p.217-228, 1996.

MEDEIROS, P. R. P. *Caracterização de uma floração fitoplanctônica ocorrida na lagoa Manguaba, Maceió, AL*. In: Águas de Lindóia, SP. *Anais do IV SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS BRASILEIROS*. 1998.

MEGLEN, R. R. Examining large databases: a chemometric approach using principal component analysis. *Marine Chemistry*, v.39, p.217-237, 1992.

MELO-MAGALHÃES, E. M.; KOENING, M. L.; SANT'ANNA, C. L. Fitoplâncton e variáveis ambientais nos canais do sistema estuarino lagunar Mundaú/Maguaba, Alagoas, Brasil. *Hoehnea*, v.31, n.1, p.73-86, 2004.

MELO-MAGALHÃES, E. M.; LIRA, M. C. A.; CAVALCANTI, M. O. Florações de algas cianofíceas no complexo estuarino Mundaú-Manguaba, Macéio (Al). *Boletim de Estudos de Ciências do Mar, UFAL*, v.10, p.1-13, 1998.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, v.27, n.5-6, p.213-250, 1997.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v.20, n.7, p.867-900, 1993.

MOREIRA, I.; FERREIRA, F. *Forms of Phosphorus in the Sediments of the Mundaú Lagoon, Maceió-Alagoas, Brazil*. In: *Anais do Proceedings of the International Symposium on Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries*, Niterói. 1993.

MUDGE, S. M.; BEBIANNO, M. J. A. F.; EAST, J. A.; BARREIRA, L. A. Sterols in the Ria Formosa lagoon, Portugal. *Water Research*, v.33, n.4, p.1038-1048, 1999.

MUDGE, S. M.; DUCE, C. E. Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter. *Environmental Pollution*, v.136, n.2, p.209-220, 2005.

MÜLLER, G. *Methods in Sedimentary Petrology*. Sedimentary Petrology Part I. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1967. 283p.

NAZÁRIO, M. G. *Origem e Destino da matéria orgânica do sistema lagunar Mundaú-Maguaba - AL, Brasil: Sinais da cana-de-açúcar*. Mestrado em Geociências - Programa de pós-graduação em Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 2008. 95 f.

NAZÁRIO, M. G.; KNOPPERS, B. A.; BERNARDES, M. C.; RIBEIRO, M. A. T. S. B. *Sinais da cana-de-açúcar na composição de ligninas dos sedimentos superficiais do Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM), Alagoas, Brasil*. In: Anais do III Congresso Brasileiro de Oceanografia, Fortaleza, CE. 2008.

NICHOLS, P. D.; LEEMING, R.; RAYNER, M. S.; LATHAM, V. Use of capillary gas chromatography for measuring fecal-derived sterols application to stormwater, the sea-surface microlayer, beach greases, regional studies, and distinguishing algal blooms and human and non-human sources of sewage pollution. *Journal of Chromatography A*, v.733, n.1-2, p.497-509, 1996.

NICHOLS, P. D.; LEEMING, R.; RAYNER, M. S.; LATHAM, V.; ASHBOLT, N.; TURNER, A. Comparison of abundance of the fecal sterol coprostanol and fecal bacterial groups in inner-shelf water and sediments near Sydney, Australia. *Journal of Chromatography*, v.643, n.1-2, p.189-195, 1993.

NISHIMURA, M. Geochemical characteristics of the high reduction zone of stenols in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of stenols into stanols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.42, n.4, p.349-357, 1978.

NISHIMURA, M. 5b-isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.46, p.423-432, 1982.

NORMANDE, A. C. L.; ALENCAR, A. N.; BEZERRA, A. R. Caracterização higiênico-sanitária de Sururu (*Mytella charruana*) in natura e beneficiado. Maceió. *Boletim de Estudos de Ciências do Mar, UFAL*, v.10, p.155-162, 1998.

OLIVEIRA, A. C. *Investigação da contaminação fecal nos sedimentos superficiais da região adjacente ao centro de Angra dos Reis (RJ) através da análise de esteróis fecais*. Monografia de graduação - Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, 2008. 86 f.

OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. Environmental Responses of a Tropical Coastal Lagoon System to Hydrological Variability: Mundaú-Manguaba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.37, n.6, p.575-591, 1993.

OTTOSON, J.; STENSTROM, T. A. Faecal contamination of greywater and associated microbial risks. *Water Research*, v.37, n.3, p.645-655, 2003.

PARRISH, C. C. Dissolved and particulate marine lipid classes: a review. *Marine Chemistry*, v.23, n.1-2, p.17-40, 1988.

PENG, X.; ZHANG, G.; MAI, B.; MIN, Y.; WANG, Z. Spatial and temporal trend of sewage pollution indicated by coprostanol in Macao Estuary, southern China. *Marine Pollution Bulletin*, v.45, n.1-12, p.295-299, 2002.

PERDUE, E. M.; KOPRIVNJAK, J.-F. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.73, n.1-2, p.65-72, 2007.

PRATT, C.; WARNKEN, J.; LEEMING, R.; ARTHUR, J. M.; GRICE, D. I. Detection of intermittent sewage pollution in a subtropical, oligotrophic, semi-enclosed embayment system using sterol signatures in sediments. *Environmental Science & Technology*, v.41, p.792-802, 2007.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, J.; MEE, L. D. The use of steroid markers to assess sewage contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v.50, n.3, p.310-318, 2005.

READMAN, J. W.; MANTOURA, R. F. C.; LLEWELLYN, C. A.; PRESTON, M. R.; REEVES, A. D. The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v.27, p.29-54, 1986.

REEVES, A. D.; PATTON, D. Measuring change in sterol input to estuarine sediments. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, v.26, n.9, p.753-757, 2001.

RONTANI, J.-F.; VOLKMAN, J. K. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry*, v.34, n.1, p.1-35, 2003.

RONTANI, J. F.; CUNY, P.; AUBERT, C. Rates and mechanism of light-dependent degradation of sterols in senescent cells of phytoplankton. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.111, n.1-3, p.139-144, 1997.

RUSHDI, A.; DOUABUL, A.; MOHAMMED, S.; SIMONEIT, B. Compositions and sources of extractable organic matter in Mesopotamian marshland surface sediments of Iraq: II. Polar compounds. *Environmental Geology*, v.50, n.8, p.1171-1181, 2006.

SALAU, J. S. I.; TAULER, R.; BAYONA, J. M.; TOLOSA, I. Input characterization of sedimentary organic contaminants and molecular markers in the Northwestern Mediterranean Sea by exploratory data analysis. *Environmental Science & Technology*, v.31, p.3482-3490, 1997.

SALIOT, A. Marine organic biogeochemistry. *Oceanis*, v.20, n.1-2, p.1-197, 1994.

SALIOT, A.; LAUREILLARD, J.; SCRIBE, P.; SICRE, M. A. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. *Marine Chemistry*, v.36, p.233-248, 1991.

SALIOT, A.; LORRE, A.; MARTY, J.-C.; SCRIBE, P.; TRONCZYNSKI, J.; MEYBECK, M.; DESSERTY, S.; MARCHAND, M.; CAPRAIS, J.-C.; CAUWET, G.; ET AL. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien: stratégies d'échantillonnage et de recherche élaborées en Loire (France). *Oceanologica Acta*, v.7, n.2, p.191-207, 1984.

SALIOT, A.; PARRISH, C. C.; SADOUNI, N.; BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; CAUWET, G. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone. *Marine Chemistry*, v.79, n.3-4, p.243-259, 2002.

SAN DIEGO-MCGLONE, M. L.; SMITH, S. V.; NICOLAS, V. F. Stoichiometric Interpretations of C:N:P Ratios in Organic Waste Materials. *Marine Pollution Bulletin*, v.40, n.4, p.325-330, 2000.

SEGUEL, C. G.; MUDGE, S. M.; SALGADO, C.; TOLEDO, M. Tracing Sewage in the Marine Environment: altered signatures in Concepcion Bay, Chile. *Water Research*, v.35, n.17, p.4166-4174, 2001.

SHERWIN, M. R.; VAN VLEET, E. S.; FOSSATO, V. U.; DOLCI, F. Coprostanol (5[beta]-cholestan-3[beta]-ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. *Marine Pollution Bulletin*, v.26, n.9, p.501-507, 1993.

SICRE, M. A.; TIAN, R. C.; SALIOT, A. Distribution of sterols in the suspended particles of the Chang Jiang Estuary and adjacent East China Sea. *Organic Geochemistry*, v.21, p.1-10., 1994.

SILVA, E. M.; SMITH, D. H.; WALLNER-KERSANACH, M.; LANDIN, H. B.; PASENAU, H.; BONFIM, G. C. Environmental impacts of anthropogenic activities on the Jacuípe River estuary, Camaçari, Bahia, Brazil. *Acta Limnologica Brasiliensis*, v.5, p.149-164, 1994.

SINDAÇÚCAR. 2008. Sindicato da Indústria do Açúcar e Alcool no Estado de Alagoas. Boletim da Safra de 2007/2008. Disponível em: http://www.sindicucar-al.com.br/www/area_cult_com_canadeacucar.htm. Acesso em abril, 2008.

SOBRAL, A. F.; LIRA, L. J. D. A.; GUIMARÃES, V. O. D. S. Efeito da Suplementação Mineral da Vinhaça na Fertilização da Cana-soca. *Brasil Açucareiro*, v.106, n.4, p.11-14, 1988.

STERALOIDS. 2006. Catálogo da Steraloids, Inc. Disponível em: <http://www.steraloids.com>. Acesso em Junho, 2007.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* Nova York: John Wiley & Sons, 1996. 1022 p. 3a.

SUN, M.-Y.; WAKEHAM, S. G. A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment-water interface of coastal sediments. *Organic Geochemistry*, v.28, n.12, p.773-784, 1998a.

SUN, M.-Y.; WAKEHAM, S. G.; ALLER, R. C.; LEE, C. Impact of seasonal hypoxia on diagenesis of phytol and its derivatives in Long Island Sound. *Marine Chemistry*, v.62, n.1-2, p.157-173, 1998b.

SUN, M. Y.; WAKEHAM, S. G. A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment-water interface of coastal sediments. *Organic Geochemistry*, v.28, n.12, p.773-784, 1998c.

SUNDIN, K. A.; LEEMING, R. L.; STENSTROM, T. A. B. Degradation of faecal sterols in urine for assessment of faecal cross-contamination in source-separated human urine and urine storage tank sediment. *Water Research*, v.33, n.9, p.1975-1980, 1999.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. P. Molecular markers of anthropogenic waste. In: MEYERS, R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 2883-2940 p.

TAKADA, H.; FARRINGTON, J. W.; BOTNER, M. H.; JOHNSON, C. G.; TRIPP, B. W. Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at Deep Water Dump Site 106. *Environmental Science & Technology*, v.28, n.6, p.1062-1072, 1994.

TAYLOR, C. D.; SMITH, S. O.; GAGOSIAN, R. B. Use of microbial enrichments for the study of the anaerobic degradation of cholesterol. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, p.2161-2168, 1981.

TENÓRIO, R. S.; ALMEIDA, D. B. *Estudo, enquadramento e classificação de bacias hidrográficas de Alagoas*. Relatório Técnico do Convênio SEMA/SUDENE/Coordenação de Meio Ambiente de Alagoas. Macéio, Brasil, 1979. 381 p.

TREIGNIER, C.; DERENNE, S.; SALIOT, A. Terrestrial and marine n-alcohol inputs and degradation processes relating to a sudden turbidity current in the Zaire canyon. *Organic Geochemistry*, v.37, n.9, p.1170-1184, 2006.

VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBÁN, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research*, v.32, n.12, p.3581-3592, 1998.

VENKATESAN, M. I.; SANTIAGO, C. A. Sterols in the ocean sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. *Marine Biology*, v.102, p.431-437, 1989.

VILLELA, V. R. Contaminação por coliformes fecais das águas do complexo estuarino Mundaú-Manguaba, Macéio, Alagoas-Brasil. *Boletim de Estudos de Ciências do Mar, UFAL*, v.10, p.163-173, 1998.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, v.9, n.2, p.83-99, 1986.

VOLKMAN, J. K. Lipid markers for marine organic matter. In: ____ (Ed.). *Handbook of Environmental Chemistr: Reactions and Processes Volume 2 (N)*: Springer, 2006. 27-70 p.

VOLKMAN, J. K.; BARRET, S. M.; BLACKBURN, S. I.; MANSOUR, M. P.; SIKES, E. L.; GELIN, F. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, v.29, n.5-7, p.1163-1179, 1998.

VOLKMAN, J. K.; BARRET, S. M.; DUNSTAN, G. A.; JEFFREY, S. W. Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. *Organic Geochemistry*, v.21, n.12, p.1211-1218, 1994.

VOLKMAN, J. K.; BARRETT, S. M.; BLACKBURN, S. I. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C29 sterols, C22-C28 n-alcohols and C28-C32 n-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry*, v.30, n.5, p.307-318, 1999.

WAKEHAM, S. G.; SCHAFFNER, C.; GIGER, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments - II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.44, p.415-429, 1980.

WATANABE, T.; DE OLIVEIRA, R. B.; SASSI, R.; MELO, G. N.; MOURA, G. F.; GADELHA, C. L.; MACHADO, V. M. N. Evidence of contamination caused by sugar-cane monoculture and associated industrial activities in water bodies of the State of Paraíba, Northeast Brazil. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.5, p.85-101, 1994.

YUNKER, M. B.; BELICKA, L. L.; HARVEY, H. R.; MACDONALD, R. W. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v.52, n.24-26, p.3478, 2005.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VELTKAMP, D. J.; CRETNEY, W. J. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary - integration of multivariate analysis and biomarker approaches. *Marine Chemistry*, v.49, p.1-50, 1995.

ZAR, J. H. *Biostatistical Analysis*. 4.Ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1999

ZITKO, V. Principal component analysis in the evaluation of environmental data. *Marine Pollution Bulletin*, v.28, n.12, p.718-722, 1994.

ANEXOS

ANEXO A: Médias das concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. Nota: Entre parênteses estão descritos os valores de desvio-padrão. n: número de amostras. NID: Nitrogênio Inorgânico Dissolvido, soma das concentrações de Amônio, Nitrito e Nitrato.

Local	Amônio	Nitrito	Nitrato	NID	Silicato	Fosfato	Razões	
	μM						N:P	Si:N
Manguaba (n=10)	1,22 ($\pm 0,3$)	0,2 ($\pm 0,1$)	2,43 ($\pm 2,7$)	3,91 ($\pm 3,1$)	159,26 ($\pm 43,7$)	0,44 ($\pm 0,2$)	12,37 ($\pm 11,6$)	68,62 ($\pm 48,4$)
Mundaú (n=9)	1,95 ($\pm 1,7$)	0,28 ($\pm 0,3$)	5,7 ($\pm 7,5$)	7,93 ($\pm 9,5$)	139,9 ($\pm 60,2$)	0,51 ($\pm 0,5$)	12,39 ($\pm 4,5$)	54,32 ($\pm 44,2$)
Canais (n=7)	0,91 ($\pm 0,3$)	0,03 ($\pm 0,1$)	1,17 ($\pm 1,5$)	2,11 ($\pm 1,6$)	86,3 ($\pm 19,5$)	0,15 ($\pm 0,1$)	17,13 ($\pm 16,8$)	61,24 ($\pm 39,5$)

Fonte: Nazário (2008).

APÊNDICE A: Tabela com os valores de todos os parâmetros sedimentares, exceto marcadores moleculares.

estação	distkm	Local	umid%	MO%	dens (g.cm ⁻³)	carbonat%	finos%	mg N.g ⁻¹ sed	mgC.g ⁻¹ sed	CN molar	TLE
126	-35,0	Solo canavial	12	3,6	1,1	1,24	13	0,6	10,0	20,5	736
127	-29,0	Rio Paraíba do Meio	45	5,3	0,7	4,59	64	1,2	13,6	13,4	720
102	-25,6	Manguaba, saída R.Par.Meio	60	6,8	0,5	8,06	100	3,2	25,6	9,3	1786
104	-23,3	Manguaba	64	11,1	0,4	8,34	100	3,9	38,0	11,2	2046
106	-24,0	Manguaba	16	0,4	1,5	1,83	5	0,0	0,8		161
108	-21,3	Manguaba	80	16,7	0,2	8,08	100	4,5	36,1	9,3	2221
110	-19,1	Manguaba	77	12,9	0,2	8,04	100	4,3	38,8	10,6	3331
113	-17,1	Manguaba	74		0,2	6,50	100	4,0	39,1	11,4	3157
116	-15,2	Manguaba	78	16,2	0,2	7,52	100	3,9	37,9	11,3	2363
119	-13,4	Manguaba	81	15,9	0,2	7,67	100	2,2	22,5	12,2	1060
122	-11,3	Manguaba	24	1,4	1,3	1,35	87	4,8	43,3	10,6	242
316	-17,4	Rio Sumaúma-montante	37	9,4	0,9	2,81	4	2,1	25,0	13,9	1172
317	-16,6	Rio Sumaúma-jusante	41	8,4	0,8	3,03	39	1,5	27,8	21,6	1459
124	-10,9	Manguaba, saída R.Sumaúma	73	14,3	0,3	6,71	13	3,8	50,8	15,8	1946
125	-10,4	Manguaba	24	1,2	1,3	19,51	4	0,4	3,6	10,3	1105
315	-5,8	canais	21	2,0	1,5	14,85	2	0,4	2,5	7,9	845
313	-0,5	canais, mais prox. mar	17	0,2	1,5	1,84	4	0,0	0,2		598
312	-2,4	canais	16	0,3	1,5	3,34	1	0,0	0,4		130
311	-6,1	canais	20	1,0	1,5	4,76	5	0,2	1,7	8,1	607
310	-4,2	canais	19	0,3	1,5	5,40	2	0,0	0,3		197
309	-7,4	Mundaú	32	2,6	1,1	12,85	24	1,0	8,2	9,2	821
307	-9,9	Mundaú	62	12,1	0,4	13,50	100	4,3	33,2	9,0	1480
308	-13,9	Mundaú, mais prox. esgoto	74	15,3	0,3	8,66	100	4,6	37,2	9,5	2673
305	-12,8	Mundaú	79	14,3	0,2	8,67	100	3,2	23,3	8,5	856
306	-11,6	Mundaú	75	13,7	0,3	10,95	100	4,2	28,5	7,9	1310
304	-13,6	Mundaú	81	13,9	0,2	9,36	100	3,2	25,2	9,2	1461
303	-13,7	Mundaú	73	13,3	0,2	8,39	100	3,5	27,0	8,9	1286
302	-15,7	Mundaú, saída R. Mundaú	58	8,9	0,5	5,62	88	1,9	23,0	13,9	306
301	-19,0	Rio Mundaú	52	10,0	0,5	5,60	73	2,1	24,3	13,6	1380
		média	50	8,3	0,7	7,2	60	2,4	22,3	11,5	1292
		desv pad	25	6,0	0,5	4,3	44	1,7	15,2	3,6	868
		mín	12	0,2	0,2	1,2	1	0,0	0,2	7,9	130
		máx	81	16,7	1,5	19,5	100	4,8	50,8	21,6	3331

APÊNDICE B: Tabela com as concentrações dos n-alcanóis e do fitol em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco por amostra. O somatório total desses compostos por amostra encontra-se à direita. Abaixo, estatística básica com média, desvio padrão, mínimo e máximo.

estação	Local	14ol	16ol	18ol	Fitol	20ol	21ol	22ol	23ol	24ol	25ol	26ol	27ol	28ol	30ol	32ol	total
126	Solo canavial	<LQ	<LQ	0,11	0,42	<LQ	<LQ	0,21	<LQ	0,14	<LQ	0,15	<LQ	0,26	0,15	<LQ	1,44
127	Rio Paraíba do Meio	1,15	3,35	0,95	7,58	0,24	<LQ	0,48	<LQ	0,26	<LQ	0,27	N/F	0,27	0,17	0,19	14,90
102	Manguaba, saída R.P.Meio	3,53	13,25	3,37	23,40	0,58	0,25	1,09	0,23	0,55	<LQ	0,58	N/F	0,73	0,33	0,32	48,21
104	Manguaba	2,96	11,32	3,58	30,61	0,64	0,28	1,47	0,30	0,97	0,23	1,21	0,26	1,65	0,68	0,51	56,68
106	Manguaba	0,12	0,34	0,12	1,72	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,35
108	Manguaba	3,79	18,09	5,86	68,48	0,82	0,58	2,19	0,42	0,96	<LQ	1,23	0,39	1,55	0,59	0,52	105,49
110	Manguaba	4,91	18,10	5,17	82,69	0,85	0,62	2,87	0,58	1,48	0,54	1,88	0,52	2,14	0,91	0,80	124,06
113	Manguaba	3,14	11,34	4,37	64,26	0,47	0,39	1,28	0,31	0,66	<LQ	0,81	<LQ	1,12	0,47	0,39	89,01
116	Manguaba	3,87	18,32	4,28	80,56	0,58	0,36	1,30	<LQ	0,68	<LQ	0,92	<LQ	1,15	0,45	0,35	112,81
119	Manguaba	2,36	14,05	2,25	75,10	0,46	<LQ	1,33	<LQ	0,71	<LQ	0,81	<LQ	0,99	0,54	<LQ	98,59
122	Manguaba	0,37	1,22	0,18	6,75	<LQ	<LQ	0,13	<LQ	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	<LQ	8,86
316	Rio Sumaúma-montante	0,18	0,66	0,70	0,70	0,26	<LQ	0,29	<LQ	0,15	<LQ	0,10	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	3,12
317	Rio Sumaúma-jusante	0,67	2,81	1,25	5,47	0,64	0,09	0,84	0,10	0,92	0,10	0,77	0,09	0,73	0,23	0,13	14,85
124	Manguaba, saída R.Sum	3,11	12,35	1,88	40,89	1,46	0,36	2,61	0,35	1,91	<LQ	1,65	0,36	2,17	1,13	0,54	70,76
125	Manguaba	0,68	2,29	0,22	18,44	<LQ	<LQ	0,17	<LQ	0,15	<LQ	0,12	<LQ	0,12	0,10	<LQ	22,29
315	canais	0,40	1,26	0,47	14,55	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	0,09	<LQ	<LQ	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	16,88
313	canais, mais prox. mar	<LQ	<LQ	0,04	0,28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,32
312	canais	0,07	0,02	0,26	5,28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	5,63
311	canais	0,21	0,48	<LQ	14,01	<LQ	<LQ	0,10	<LQ	0,10	<LQ	0,10	<LQ	0,10	0,09	<LQ	15,19
310	canais	0,07	0,12	0,19	7,14	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,05	<LQ	0,07	<LQ	0,21	0,06	<LQ	7,94
309	Mundaú	0,68	1,96	0,18	11,50	<LQ	<LQ	0,19	<LQ	0,14	<LQ	0,13	<LQ	0,16	0,14	<LQ	15,08
307	Mundaú	1,72	4,49	1,39	23,90	<LQ	0,18	0,49	0,18	0,38	<LQ	0,31	<LQ	0,56	0,40	0,20	34,19
308	Mundaú, mais prox. esgoto	2,04	3,11	2,87	48,72	<LQ	0,37	0,65	<LQ	0,50	<LQ	0,52	0,32	1,06	0,61	0,40	61,17
305	Mundaú	1,77	5,25	1,90	160,33	0,34	0,45	0,97	<LQ	0,90	<LQ	0,61	<LQ	1,33	0,45	<LQ	174,30
306	Mundaú	6,62	10,48	1,32	53,18	<LQ	0,42	0,91	<LQ	0,67	<LQ	0,68	<LQ	1,36	0,72	0,55	76,91
304	Mundaú	1,20	2,05	0,58	1,45	<LQ	<LQ	0,57	<LQ	0,70	<LQ	0,85	<LQ	1,90	0,73	0,57	10,59
303	Mundaú	2,22	7,69	3,45	43,36	0,31	0,36	0,99	0,31	0,62	<LQ	0,67	<LQ	1,29	0,61	0,51	62,40
302	Mundaú, saída R. Mundaú	1,57	5,42	1,34	20,36	0,17	<LQ	0,70	<LQ	0,51	<LQ	0,48	N/F	0,50	0,31	0,25	31,63
301	Rio Mundaú	0,37	0,20	0,17	5,29	0,14	<LQ	0,40	<LQ	0,25	<LQ	0,35	<LQ	0,84	0,25	<LQ	8,25
	média	1,8	6,3	1,7	31,6	0,5	0,4	0,8	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,9	0,4	0,4	44,6
	desv pad	1,7	6,2	1,7	36,3	0,3	0,1	0,8	0,1	0,5	0,2	0,5	0,1	0,7	0,3	0,2	45,5
	mín	0,1	0,0	0,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
	máx	6,6	18,3	5,9	160,3	1,5	0,6	2,9	0,6	1,9	0,5	1,9	0,5	2,2	1,1	0,8	174,3

APÊNDICE C: Tabela com as concentrações dos esteróis em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco por amostra. O somatório total desses compostos por amostra encontra-se à direita.

Abaixo, estatística básica com média, desvio padrão, mínimo e máximo. Os códigos dos esteróis são conforme listagem abaixo.

estação	$26\Delta^{5,22}$	$26\Delta^{22}$	27nor	$27\Delta^5\beta$	$27\Delta^5\alpha$	$27\Delta^5$	$27\Delta^{5,22}$	$28\Delta^{5,22}$	$28\Delta^{5,24(28)}$	$28\Delta^5$	$29\Delta^{5,22}$	$29\Delta^5$	$30\Delta^{22}$	5 α 27	5 α 28	5 α 29	$28\Delta^{22}$	ona1	ona2	total
126	N/F	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	<LQ	N/F	0,8	0,6	1,6	N/F	<LQ	0,1	0,2	N/F	<LQ	<LQ	3,6
127	0,2	N/F	N/F	2,9	0,6	4,4	0,2	0,8	N/F	4,5	25,0	17,6	0,6	1,6	1,4	1,5	0,2	0,4	<LQ	62,1
102	0,6	N/F	<LQ	1,7	1,8	25,7	0,8	2,3	2,4	18,3	26,6	19,4	3,9	8,0	4,5	3,4	1,0	0,5	<LQ	120,8
104	1,1	N/F	<LQ	1,0	1,4	11,6	0,8	1,9	2,6	17,9	46,1	32,1	6,0	8,0	7,7	7,7	1,6	<LQ	<LQ	147,5
106	<LQ	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	1,2	<LQ	0,2	0,5	1,0	0,3	1,0	0,1	0,2	0,2	0,1	<LQ	<LQ	N/F	4,7
108	0,7	N/F	<LQ	0,8	0,8	10,8	1,1	2,2	5,5	24,0	40,4	27,8	6,1	5,3	7,2	5,7	1,1	<LQ	<LQ	139,4
110	5,6	<LQ	<LQ	0,7	0,7	5,5	0,7	1,6	2,5	21,5	12,9	18,2	7,8	4,8	8,4	6,6	1,1	<LQ	<LQ	98,6
113	0,6	N/F	<LQ	0,4	0,3	6,6	0,7	1,5	3,4	19,7	43,9	23,3	4,6	3,3	5,4	3,9	0,6	<LQ	<LQ	118,2
116	0,9	N/F	0,4	0,4	0,3	7,5	0,8	2,0	4,1	20,5	48,2	23,9	5,6	3,6	6,3	4,8	0,9	<LQ	N/F	130,2
119	1,1	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	5,1	0,7	1,4	2,5	10,0	14,1	12,9	4,5	2,5	3,9	3,4	0,7	<LQ	N/F	62,7
122	N/F	N/F	N/F	<LQ	<LQ	0,7	0,1	0,2	1,4	1,5	0,3	1,0	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	<LQ	<LQ	6,0
316	0,1	<LQ	N/F	<LQ	<LQ	0,5	N/F	0,1	N/F	2,0	6,2	5,3	N/F	0,2	0,4	0,8	0,1	<LQ	<LQ	15,7
317	N/F	N/F	N/F	0,2	0,1	1,5	N/F	0,4	N/F	7,6	38,8	22,6	N/F	1,3	2,3	3,1	0,4	<LQ	<LQ	78,4
124	1,4	N/F	N/F	0,8	0,5	9,3	0,5	2,2	1,7	18,8	70,0	37,8	2,2	5,9	6,7	7,3	1,5	0,3	<LQ	167,0
125	N/F	<LQ	N/F	<LQ	<LQ	1,0	0,1	0,4	2,0	2,1	1,6	1,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	<LQ	<LQ	9,4
315	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	0,1	0,6	0,9	1,5	2,4	1,4	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	<LQ	<LQ	9,1
313	<LQ	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1
312	N/F	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	0,0	0,3	0,1	0,1	<LQ	0,2	N/F	0,0	<LQ	0,0	0,0	<LQ	<LQ	1,1
311	<LQ	N/F	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	0,1	0,7	0,1	0,6	1,6	1,0	N/F	0,2	0,1	0,1	0,1	<LQ	N/F	5,3
310	0,1	N/F	<LQ	0,1	<LQ	0,3	0,1	0,6	0,1	0,4	1,1	5,4	N/F	0,1	0,1	0,1	0,0	<LQ	<LQ	8,5
309	0,1	<LQ	<LQ	1,2	0,2	3,2	0,3	0,9	0,6	2,8	6,0	4,1	0,9	1,3	0,6	0,4	0,3	0,2	<LQ	23,0
307	0,3	0,2	0,2	1,0	0,4	15,9	1,1	3,7	1,2	8,1	28,5	10,8	5,6	4,9	2,6	1,4	1,4	0,3	0,4	87,9
308	0,8	N/F	0,5	4,4	0,8	9,8	0,6	3,3	2,8	13,5	25,7	23,3	18,3	10,2	6,4	7,1	1,4	0,7	0,9	130,3
305	N/F	N/F	<LQ	0,7	<LQ	3,5	0,6	0,9	1,2	6,7	1,8	10,1	2,5	2,2	2,3	2,8	0,7	<LQ	<LQ	35,9
306	0,6	N/F	<LQ	1,1	0,5	6,0	0,8	2,0	1,8	9,3	19,8	15,6	7,2	5,0	4,2	3,1	1,4	<LQ	<LQ	78,3
304	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,3	<LQ	0,9	0,7	6,4	6,7	10,5	3,8	2,0	4,1	3,4	0,7	<LQ	0,5	42,6
303	0,5	N/F	N/F	0,8	0,4	4,4	0,4	1,3	1,1	16,9	17,3	17,7	3,8	3,4	4,8	4,3	1,0	<LQ	<LQ	78,2
302	<LQ	N/F	<LQ	1,1	0,4	3,8	0,4	1,3	0,6	5,8	25,2	13,0	1,3	3,4	2,5	2,1	0,8	<LQ	<LQ	61,6
301	0,3	N/F	<LQ	0,2	<LQ	1,0	<LQ	0,3	N/F	1,9	10,2	8,0	N/F	0,5	1,2	2,9	0,3	<LQ	<LQ	26,9
Média	0,9	0,2	0,4	1,1	0,6	5,0	0,5	1,3	1,7	8,7	19,3	12,6	4,1	2,9	3,1	2,7	0,7	0,4	0,6	60,4
Desvpad	1,2		0,2	1,1	0,4	5,7	0,3	0,9	1,4	7,9	18,7	10,6	4,1	2,8	2,7	2,5	0,5	0,2	0,3	52,8
Mín	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,4	0,1
mãx	5,6	0,2	0,5	4,4	1,8	25,7	1,1	3,7	5,5	24,0	70,0	37,8	18,3	10,2	8,4	7,7	1,6	0,7	0,9	167,0

ANEXO B: Relação de todos os esteróis encontrados neste estudo.

26 $\Delta^{5,22}$	24-norcolesta-5,22-dien-3 β -ol	29 $\Delta^{5,22}$	24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; estigmasterol
26 Δ^{22}	24-nor-5 α -colesta-22-en-3 β -ol	29 Δ^5	24-etilcolesta-5-en-3 β -ol; sitosterol
27nor	24-metilcolestan-5,22dien-3 β -ol	30 Δ^{22}	4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol; dinosterol
27 $\Delta^{5\beta}$	5 β -colestan-3 β -ol; coprostanol	5 α 27	5 α -colestan-3 β -ol; colestanol
27 $\Delta^{5\alpha}$	5 β -colestan-3 α -ol; epicoprostanol	5 α 28	24-metil-5 α -coletan-3 β -ol; campestanol
27 Δ^5	colest-5-en-3 β -ol; colesterol	5 α 29	24-etil-5 α -colestan-3 β -ol; sitostanol
27 $\Delta^{5,22}$	colesta-5,22-dien-3 β -ol; dehidrocolesterol	28 Δ^{22}	24-metilcolesta-22-en-3 β -ol; diatomstanol
28 $\Delta^{5,22}$	24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol; diatomsterol	ona1	5 β -colestan-3-ona; coprostanona
28 $\Delta^{5,24(28)}$	24-metilcolesta-5,24(28)dien-3 β -ol; metilenocolesterol	ona2	5 α -colestan-3 β -ona; colestanona
28 Δ^5	24-metilcolesta-5-en-3 β -ol; campesterol		

APÊNDICE D: Razão $28\Delta^5 : 29\Delta^{5,22} : 29\Delta^5$, ou Campesterol : Estigmasterol : Sitosterol, representada pelas concentrações dos esteróis campesterol, estigmasterol e sitosterol normalizadas pela concentração de campesterol.

estação	Local	Campesterol : Estigmasterol : Sitosterol		
126	Solo canavial	1	0,7	2,0
127	Rio Paraíba do Meio	1	5,6	3,9
102	Manguaba, saída R.P.Meio	1	1,5	1,1
104	Manguaba	1	2,6	1,8
106	Manguaba	1	0,3	1,0
108	Manguaba	1	1,7	1,2
110	Manguaba	1	0,6	0,9
113	Manguaba	1	2,2	1,2
116	Manguaba	1	2,3	1,2
119	Manguaba	1	1,4	1,3
122	Manguaba	1	0,2	0,7
316	Rio Sumaúma-montante	1	3,1	2,7
317	Rio Sumaúma-jusante	1	5,1	3,0
124	Manguaba, saída R.Sum	1	3,7	2,0
125	Manguaba	1	0,8	0,6
315	canais	1	1,5	0,9
313	canais, mais prox. mar	1	<LQ	<LQ
312	canais	1	<LQ	1,2
311	canais	1	2,6	1,5
310	canais	1	2,7	13,0
309	Mundaú	1	2,1	1,5
307	Mundaú	1	3,5	1,3
308	Mundaú, mais prox. esgoto	1	1,9	1,7
305	Mundaú	1	0,3	1,5
306	Mundaú	1	2,1	1,7
304	Mundaú	1	1,0	1,7
303	Mundaú	1	1,0	1,0
302	Mundaú, saída R. Mundaú	1	4,3	2,2
301	Rio Mundaú	1	5,5	4,3
	média	1,0	2,2	2,1
	desv pad	0,0	1,6	2,3
	mín	1,0	0,2	0,6
	máx	1,0	5,6	13,0

APÊNDICE E: Valores dos índices calculados para esteróis fecais. Concentração de coprostanol normalizada pela de colesterol; razão $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol ou coprostanol/(coprostanol+colestanol); percentual de coprostanol em relação ao total de esteróis por amostra; concentração de epicoprostanol normalizada pela de coprostanol.

estação	Local	coprostanol/ colesterol	$5\beta/(5\beta+5\alpha)$ estanol	% de coprostanol	de epicoprostanol/ coprostanol
126	Solo canavial	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
127	Rio Paraíba do Meio	0,67	0,64	4,75	0,22
102	Manguaba, saída R.P.Meio	0,06	0,17	1,37	1,06
104	Manguaba	0,08	0,11	0,65	1,45
106	Manguaba	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
108	Manguaba	0,07	0,13	0,57	1,02
110	Manguaba	0,13	0,13	0,73	1,05
113	Manguaba	0,06	0,10	0,32	0,91
116	Manguaba	0,05	0,09	0,29	0,92
119	Manguaba	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
122	Manguaba	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
316	Rio Sumaúma-montante	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
317	Rio Sumaúma-jusante	0,13	0,13	0,25	0,73
124	Manguaba, saída R.Sum	0,08	0,11	0,45	0,73
125	Manguaba	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
315	canais	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
313	canais, mais prox. mar	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
312	canais	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
311	canais	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
310	canais	0,22	0,47	0,87	s/epi
309	Mundaú	0,37	0,48	5,10	0,18
307	Mundaú	0,06	0,17	1,14	0,44
308	Mundaú, mais prox. esgoto	0,45	0,30	3,37	0,18
305	Mundaú	0,19	0,23	1,88	s/epi
306	Mundaú	0,18	0,18	1,35	0,43
304	Mundaú	<LQ	<LQ	<LQ	s/epi
303	Mundaú	0,18	0,18	0,98	0,54
302	Mundaú, saída R. Mundaú	0,30	0,25	1,83	0,37
301	Rio Mundaú	0,23	0,32	0,89	s/epi
	média	0,2	0,2	1,5	0,7
	desv pad	0,2	0,2	1,5	0,4
	mín	0,0	0,1	0,2	0,2
	máx	0,7	0,6	5,1	1,4

APÊNDICE F: Matriz de correlação não-paramétrica dos resultados individuais de álcoois lineares e fitol segundo Spearman, considerando-se correlação significativa com $p < 0,05$ (marcada em negrito).

	14ol	16ol	18ol	Fitol	20ol	21ol	22ol	23ol	24ol	25ol	26ol	27ol	28ol	30ol	32ol
14ol	1,00														
16ol	0,96	1,00													
18ol	0,38	0,41	1,00												
Fitol	0,48	0,48	0,79	1,00											
20ol	-0,10	-0,22	-0,36	-0,30	1,00										
21ol	-0,46	-0,43	-0,60	-0,55	0,20	1,00									
22ol	0,62	0,65	0,46	0,44	-0,30	-0,47	1,00								
23ol	-0,32	-0,36	-0,51	-0,33	0,22	0,82	-0,43	1,00							
24ol	0,36	0,39	0,21	0,21	-0,12	-0,35	0,78	-0,32	1,00						
25ol	-0,12	-0,16	-0,26	-0,12	0,12	0,41	-0,29	0,52	-0,35	1,00					
26ol	0,22	0,23	0,03	0,10	0,16	-0,12	0,50	-0,15	0,66	-0,21	1,00				
27ol	-0,27	-0,24	-0,30	-0,26	-0,08	0,48	-0,24	0,41	-0,33	0,56	-0,12	1,00			
28ol	0,30	0,25	0,08	0,18	0,11	-0,20	0,57	-0,15	0,76	-0,16	0,81	-0,13	1,00		
30ol	0,06	0,04	-0,08	-0,06	0,14	0,00	0,35	0,02	0,49	-0,03	0,78	-0,06	0,65	1,00	
32ol	-0,36	-0,38	-0,52	-0,36	0,37	0,71	-0,34	0,63	-0,21	0,30	0,01	0,14	-0,03	0,17	1,00

APÊNDICE G: Matriz de correlação não-paramétrica dos resultados individuais de esteróis segundo Spearman, considerando-se correlação significativa com $p < 0,05$ (marcada em negrito).

	26 $\Delta^{5,22}$	26 Δ^{22}	27nor	Fecais 27 $\Delta^5\beta$ 27 $\Delta^5\alpha$		Plâncton 27 Δ^5 27 $\Delta^{5,22}$ 28 $\Delta^{5,22}$ 28 $\Delta^{5,24(28)}$				Plantas Terrestres 28 Δ^5 29 $\Delta^{5,22}$ 29 Δ^5			Dinofl. 30 Δ^{22}	Estanóis / prod. degradação 5 α 27 5 α 28 5 α 29 28 Δ^{22}				Cetonas ona1 ona2	
26 $\Delta^{5,22}$	1,00																		
26 Δ^{22}	-0,05	1,00																	
27nor	0,01	0,28	1,00																
27 $\Delta^5\beta$	0,37	0,29	0,10	1,00															
27 $\Delta^5\alpha$	0,27	0,19	0,06	0,58	1,00														
27 Δ^5	-0,32	-0,28	-0,31	-0,42	-0,61	1,00													
27 $\Delta^{5,22}$	-0,08	-0,08	-0,14	-0,10	-0,05	0,13	1,00												
28 $\Delta^{5,22}$	-0,04	-0,35	-0,48	-0,14	-0,36	0,56	0,25	1,00											
28 $\Delta^{5,24(28)}$	-0,15	-0,07	0,13	-0,16	-0,12	0,13	0,58	0,30	1,00										
28 Δ^5	-0,10	-0,13	-0,17	-0,39	-0,52	0,69	0,34	0,68	0,47	1,00									
29 $\Delta^{5,22}$	-0,06	-0,36	-0,20	-0,32	-0,51	0,48	0,18	0,51	0,32	0,67	1,00								
29 Δ^5	-0,34	-0,21	-0,09	-0,64	-0,67	0,85	0,21	0,49	0,34	0,71	0,56	1,00							
30 Δ^{22}	-0,12	-0,21	-0,23	-0,20	0,10	-0,24	0,36	0,17	0,34	0,01	0,27	0,01	1,00						
5 α 27	0,00	-0,31	-0,33	-0,17	-0,36	0,59	0,37	0,94	0,45	0,74	0,49	0,56	0,10	1,00					
5 α 28	-0,01	-0,15	-0,23	-0,23	-0,36	0,50	0,16	0,55	0,25	0,78	0,85	0,53	0,18	0,59	1,00				
5 α 29	-0,13	-0,09	-0,13	-0,40	-0,41	0,61	0,40	0,64	0,52	0,92	0,65	0,73	0,13	0,75	0,77	1,00			
28 Δ^{22}	0,17	-0,35	-0,36	-0,08	-0,24	0,48	0,54	0,75	0,25	0,58	0,33	0,38	0,00	0,83	0,44	0,60	1,00		
ona1	0,40	0,15	0,09	0,05	0,40	-0,47	0,14	-0,35	0,04	-0,15	-0,22	-0,26	0,25	-0,27	-0,09	-0,10	-0,18	1,00	
ona2	0,35	-0,05	0,08	0,07	0,14	-0,18	-0,08	-0,27	-0,05	-0,11	-0,15	-0,14	-0,06	-0,27	-0,21	-0,17	-0,10	0,37	1,00

APÊNDICE H: Razões entre os estanois e esteróis. . Nota: $28\Delta^{22}/28\Delta^{5,22}$ (diatomstanol/diatomsterol);
 $5\alpha 27/27\Delta^5$ (colestanol/colesterol); $5\alpha 28/28\Delta^5$ (campestanol/campesterol); $5\alpha 29/29\Delta^5$
(sitostanol/sitosterol).

estação	Local	diatomstanol/ diatomsterol	colestanol/ colesterol	campestanol/ campesterol	sitostanol/ sitosterol
126	Solo canavial	0,00	0,00	0,18	0,11
127	Rio Paraíba do Meio	0,29	0,37	0,30	0,09
102	Manguaba, saída R.P.Meio	0,43	0,31	0,25	0,17
104	Manguaba	0,88	0,69	0,43	0,24
106	Manguaba	0,00	0,17	0,16	0,15
108	Manguaba	0,52	0,49	0,30	0,21
110	Manguaba	0,69	0,86	0,39	0,36
113	Manguaba	0,37	0,50	0,28	0,17
116	Manguaba	0,46	0,48	0,31	0,20
119	Manguaba	0,48	0,49	0,39	0,27
122	Manguaba	0,45	0,36	0,13	0,13
316	Rio Sumaúma-montante	0,78	0,36	0,18	0,15
317	Rio Sumaúma-jusante	0,91	0,84	0,30	0,14
124	Manguaba, saída R.Sum	0,72	0,63	0,36	0,19
125	Manguaba	0,24	0,25	0,10	0,14
315	canais	0,25	0,28	0,14	0,10
313	canais, mais prox. mar	0,00	0,00	0,00	0,00
312	canais	0,12	0,24	0,00	0,25
311	canais	0,16	0,36	0,21	0,13
310	canais	0,09	0,25	0,17	0,03
309	Mundaú	0,35	0,40	0,23	0,10
307	Mundaú	0,39	0,31	0,32	0,13
308	Mundaú, mais prox. esgoto	0,42	1,04	0,48	0,30
305	Mundaú	0,72	0,63	0,34	0,27
306	Mundaú	0,67	0,82	0,45	0,20
304	Mundaú	0,79	0,86	0,65	0,32
303	Mundaú	0,72	0,78	0,29	0,24
302	Mundaú, saída R. Mundaú	0,6	0,9	0,4	0,2
301	Rio Mundaú	0,9	0,5	0,7	0,4
	média	0,5	0,5	0,3	0,2
	desv pad	0,3	0,3	0,2	0,1
	mín	0,0	0,0	0,0	0,0
	máx	0,9	1,0	0,7	0,4

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)