UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E ECOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

MARIANA LUZIA RIBEIRO GRIPP

INFLUÊNCIA DA VEGETAÇÃO NO APORTE DE MATÉRIA ORGÂNICA EM TRÊS REGIÕES ESTUARINAS, UTILIZANDO BIOMARCADORES LIPÍDICOS

VITÓRIA
2009

MARIANA LUZIA RIBEIRO GRIPP

INFLUÊNCIA DA VEGETAÇÃO NO APORTE DE MATÉRIA ORGÂNICA EM TRÊS REGIÕES ESTUARINAS, UTILIZANDO BIOMARCADORES LIPÍDICOS.

Monografia apresentada ao curso de graduação em Oceanografia do Departamento de Oceanografia e Ecologia da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.
Orientador: Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto

VITÓRIA
2009

COMISSÃO EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto (Orientador)

_____
Prof. Dr. Jean Christophe Joyeux

_____
Profª Drª Maria de Fátima Fontes Lelis

Vitória, _____ de _____ de 2009.

“Quanto maior seja o número de olhares distintos que saibamos empregar para ver uma mesma coisa, tanto mais completo será nosso ‘conceito’ sobre ela, tanto mais completa será nossa ‘objetividade’.”

A Genealogia da Moral. Tratado III, § 12

Friedrich W. Nietzsche

AGRADECIMENTOS

Agradeço à ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) pela bolsa concedida.

Ao professor Renato Rodrigues Neto, pela confiança, exemplo de paciência e calma, e orientação.

Ao professor Jean Christophe Joyeux e à Professora Fátima, por aceitarem fazer parte da minha banca.

Aos meus pais, Regina e Gladistone, por sempre acreditarem em mim, e aos meus outros pais, Valéria e Morceli, e ainda aos pais do Fernando, Célia e Elias. Por todos os cuidados.

Aos meus irmãos Raphael e Gabriel, pela companhia sempre que foi possível.

Ao Fernando, pelo companheirismo, amizade, carinho, paciência e dedicação.

Aos meus amigos, em especial Rúbia, Larissa e Nery, pelas conversas e por me acolherem.

Aos colegas de laboratório: Carol, Dudu, Bethânia e Alexandra por dividirem momentos tensos, e claro, cafezinhos e biscoitinhos. Ao Nelio pela confecção do mapa da Virgínia.

Aos professores do curso, imprescindíveis para minha formação.

RESUMO

O entendimento das variáveis que controlam a composição da matéria orgânica no sedimento é de grande importância, pois auxilia no aprimoramento da compreensão do ciclo do carbono, da pesquisa por combustíveis fósseis e do balanço dos nutrientes, gás carbônico e oxigênio. Os estuários são ambientes chave para esse tipo de investigação, pois são elos entre continentes e oceanos, que devido às características químicas, físicas e geológicas são ambientes de deposição de material trazido dos dois ambientes. A composição da matéria orgânica nesses ambientes é influenciada pelas fontes, pelos processos de degradação e de armazenamento, como foi verificado para os três ambientes estudados. A análise dos biomarcadores lipídicos, utilizando a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa foi a maneira pela qual a composição dos n-alcanos, ácidos graxos e terpenóides foi determinada. Cada uma das três regiões estuarinas estudadas (Virgínia, Geórgia e Flórida, sudeste dos Estados Unidos) apresentou composição predominante distinta. Na Geórgia a vegetação se mostrou como principal contribuinte, na Virgínia apesar dos n-alcanos indicarem aporte terrestre em uma das estações os demais biomarcadores indicaram predominância do aporte aquático. Na Flórida observou-se aporte variado, com influencia da vegetação emergente em todos as estações amostrais, sendo que nos pontos mais a jusante soma-se o aporte do manguezal, além das contribuições de menor porte.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Índices aplicados aos n-alcanos para os pontos amostrais. ND: valores abaixo do limite de detecção. 37

Tabela 2: Valores dos índices IPC e RTA calculados para os ácidos graxos. ND=concentração abaixo do limite de detecção para os compostos utilizados no cálculo dos índices. Virgínia não foi incluída na tabela, pois as amostras analisadas nessa região estuarina não apresentaram quantidades detectáveis de ácidos graxos de cadeia longa. 38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Pontos amostrais da Virginia – Baia da Ilha Hog. Elaborado por Nelio Augusto Secchin 27

Figura 2: Pontos amostrais da Georgia. Retirado de Geogia Coastal Ecosystems LTER-GCE 29

Figura 3: Pontos amostrais da Florida. Retirado de Mead *et al*. (2005).....31

Figura 4: Concentrações dos n-alcanos (saturados e lineares) nas estações dos três estuários. a) Geórgia; b) Virgínia; c) Everglades (material floculento); d) Everglades (sedimento). Observe que o eixo das ordenadas (concentração em µg/g) está apresentado em escalas diferentes. 38

Figura 5: Concentrações dos ácidos graxos saturados para as três regiões estuarinas. a) Geórgia; b) Virgínia; c) Everglades (material floculento); d) Everglades (sedimento). Observe que o eixo das ordenadas (concentração em µg/g) está apresentado em escalas diferentes. 40

Figura 6: Concentrações dos ácidos graxos para as estações amostrais na Virgínia. PUFA: ácidos graxo poliinsaturado; r: ramificado. 41

Figura 7: Concentrações dos ácidos graxos no sedimento dos pontos amostrados no estuário da Flórida. 43

Figura 8: Gráfico ternário para os esteróis. Predominância: C27: zooplâncton; C28: fitoplâncton; C29: plantas superiores. 44

Figura 9: Concentrações do taraxerol (µg/g) ao longo de transectos para as três regiões estuarinas. a) Geórgia; b) Virgínia; c) Flórida. 45

Figura 10: Concentração do cicloartenol ao longo das estações amostrais no estuário da Geórgia. 46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 09
1.1 OBJETIVOS 11
1.1.1 Objetivo Geral 11
1.1.2 Objetivos Específicos 11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
2.1 ESTUÁRIOS 13
2.2 FONTES E DESTINOS DE MO 14
2.3 TIPOS DE ANÁLISE 16
2.4 TIPOS DE MO 18
2.4.1 Ácidos graxos 19
2.4.2 Terpenóides 22
2.4.3 Hidrocarbonetos 25
3 ÁREA DE ESTUDO 26
3.1 VIRGÍNIA 26
3.2 GEÓRGIA 27
3.3 FLÓRIDA 30
4 MATERIAIS E MÉTODOS 32
4.1 AMOSTRAGEM EM CAMPO 32
4.2 ANÁLISE LABORATORIAL 32
4.2.1 Extração 32
4.2.2 Análise instrumental 32
4.3 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS 33
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA 33
4.3.1 n-Alcanos 34
4.3.1.1 Outros índices aplicados aos n-alcanos 34
4.3.2 Ácidos graxos 35
5 RESULTADOS 36
5.1 ÍNDICES 36
5.1.1 n-Alcanos 36
5.1.2 Ácidos graxos 37
5.2 DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS ANALISADOS 37
5.2.1 n-Alcanos 37

5.2.1.1 Virgínia 38
5.2.1.2 Geórgia 38
5.2.1.3 Flórida 39
5.2.2 Ácidos graxos 39
5.2.2.1 Virgínia 40
5.2.2.2 Geórgia 41
5.2.2.3 Flórida 41
5.3 ESTERÓIS 44
5.4 TERPENÓIDES COMO BIOMARCADORES ESPECÍFICOS 45
6 DISCUSSÃO 47
6.1 ÍNDICES 47
6.2 DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS ANALISADOS 49
6.2.1 Geórgia 49
6.2.2 Virgínia 50
6.2.3 Flórida 51
7 CONCLUSÃO 55
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 56

1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica (MO) é um componente fundamental da biosfera (SUMMONS, 1993). Está presente em todos os organismos vivos e em recursos minerais de grande valor econômico como o petróleo. A MO também é responsável por parte do ciclo do carbono, que envolve também os compostos inorgânicos do sistema carbonado, que inclui o CO_2, um dos gases do efeito estufa. A distribuição e abundancia dos compostos que formam a MO são determinados pelas fontes, tais como flora, fauna e microorganismos e pelos processos que controlam sua degradação, deposição e manutenção no ambiente (MEDEIROS, SIMONEIT, 2007).

A investigação dos processos de formação do petróleo, da compreensão do ciclo do carbono e do equilíbrio de nutrientes, gás carbônico e oxigênio que formam a crosta terrestre e são assimilados pelos organismos; o intemperismo e erosão, e morte dos organismos, que retornam esses materiais depois de incorporados no sedimento (LIBES, 1992; MEDEIROS; SIMONEIT, 2007) deve levar em conta o entendimento da MO no ambiente e principalmente no sedimento, que pode ser considerado como um depósito que armazena valiosas informações desses processos (HEDGES, CLARK, COWIE, 1988).

O estudo desses processos torna-se economicamente viável porque as reconstruções de ambientes e pesquisas por combustíveis fósseis satisfatórias dependem do entendimento dos processos que controlam a distribuição e destinos da MO terrestre nos sistemas fluviais/marinhos (HEDGES, BENNER, 1997). Esse estudo da MO no ambiente sedimentar é realizado com o auxílio dos biomarcadores, que são compostos derivados de origens biológicas que retém total ou parcialmente as características da estrutura da molécula precursora e são preservado em registros geológicos ou liberados para o ambiente (MEDEIROS; SIMONEIT, 2007).

Os biomarcadores ou marcadores biológicos são moléculas fósseis, que são proveitosas devido à complexidade de suas estruturas, que evidenciam suas origens. Essas moléculas têm uma assinatura química, que devido ao fato de serem produzidas por organismos vivos apresentam unidades de repetição, são comuns a certos organismos e são estáveis durante processos de sedimentação e enterramento (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Os principais grupos de compostos orgânicos que podem ser usados como biomarcadores no ambiente são provenientes de fontes naturais e seus produtos de alteração e dos equivalentes geológicos (MEDEIROS, SIMONEIT, 2007). O grupo de biomarcadores terrestres mais comumente utilizado tem sido os lipídeos, muitos dos quais podem ser diretamente extraídos a partir das amostras naturais e são altamente específicos e persistentes no ambiente (HEDGES, BENNER, 1997). Utilizando traçadores lipídicos e biomarcadores, que representam somente uma pequena fração da MO sedimentar, pode-se providenciar abundante informação da origem da MO (JAFFÉ *et al*., 2001; KILLOPS; KILLOPS, 2005).

Os estuários são importantes nesse tipo de estudo porque são importantes elos entre os continentes e os oceanos, e atuam tanto como área de depósito da MO vinda do continente e dos oceanos, como fonte de MO para o oceano. Processos físicos e químicos (e.g. floculação) facilitam a deposição de sedimento de granulometria mais fina, rico em MO, e explicitam a necessidade do estudo dessas áreas.

A fixação fotossintética de carbono inorgânico e nutrientes em biomassa é a fonte primária de MO para os estuários. Os principais produtores primários são: fitoplâncton, macroalgas bentônicas, micro algas bentônicas, capim marinho, plantas de áreas inundáveis e pântanos (BIANCHI, 2007). Os biomarcadores auxiliam na determinação dessas fontes específicas e como exemplos pode-se citar algumas moléculas que são específicas ou predominantes a determinados organismos - o esterol dinoesterol que é sintetizado apenas por dinoflagelados; o colesterol que é o esterol dominante no zooplâncton; as diatomáceas sintetizam primariamente o 24-metilesterol; e o β-sitoesterol é sintetizado por plantas terrestres de ordem superior (LIBES, 1992) - apesar de a maioria das moléculas serem produzidas por mais de uma classe de organismos. E dessa forma a interpretação da distribuição e concentração em cada ambiente determina as diferenças e especifica as origens.

Apesar do significativo avanço no entendimento da caracterização da origem, do transporte e da preservação da MO, muitos estudos utilizaram análises elementares e isotópicas, que apesar de serem ferramentas importantes nesses estudos não providenciam informações detalhadas e estão sujeitas a erros de estimativa devido aos processos de modificações a que os compostos estão sujeitos. Dessa forma a

identificação dos biomarcadores individuais pode adicionar informações valiosas na caracterização da MO, já que são mais específicos e sensíveis e permitem a avaliação de múltiplas fontes (MEDEIROS, SIMONEIT, 2008; HEDGES, BENNER, 1997; BIANCHI, 2007).

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa foi o maior avanço, inicialmente, no desenvolvimento dos marcadores geoquímicos na exploração de petróleo (MEDEIROS; SIMONEIT, 2007; LIBES, 1992) e hoje é amplamente utilizados para determinação de compostos extraídos de amostras geológicas, ambientais e biológicas; e é também utilizado para análises farmacêuticas, na indústria de alimentos, para análises toxicológicas, na criminologia, etc. (LANÇAS, McNAIR, 1983; MEDEIROS; SIMONEIT, 2007). Dessa forma, providenciará o meio pelo qual os lipídeos serão analisados.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

- Determinar a influência da vegetação no aporte de MO em três regiões estuarinas na costa leste norte-americana, analisando a origem da MO sedimentar superficial, utilizando biomarcadores lipídicos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Identificar a composição lipídica das amostras de sedimento: alcanos, ácidos graxos, terpenóides e esteróis. Utilizando como referência o tempo de retenção dos compostos nos cromatogramas, os espectros de massa dos compostos e comparação desses com softwares e literatura.

- Determinar a concentração de cada composto, que é obtida a partir da área dos picos nos cromatogramas e comparação com a concentração e área do padrão interno adicionado.

- Determinar a contribuição das várias fontes, utilizando índices e avaliando biomarcadores específicos.

- Comparar os resultados obtidos entre os três estuários e com estudos publicados anteriormente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTUÁRIOS

A definição de estuário é bastante discutida devido às formas de abordagem baseadas em propriedades divergentes quando consideramos estuários de diferentes regiões do mundo (BIANCHI, 2007), e freqüentemente adéqua-se ao objetivo do estudo. Uma definição muito utilizada é a de Pritchard (1967), que se basea na salinidade e define estuário como corpo de água costeiro com abertura para oceano onde ocorre a mistura da água salgada com a doce proveniente dos corpos d'água continentais (DALRYMPLE, ZAITLIN, BOYD, 1992). Este mesmo autor cita a conveniência dessa definição para estudos nas áreas química e biológica e critica o fato de não abranger as áreas que são afetadas pela maré mas que não são influenciadas pela salinidade.

Uma outra definição muito utilizada é a de Fairbridge (1980), que se baseia na maré e define estuário como uma reentrância do mar que alcança o vale de um rio até o limite da influência da maré (DALRYMPLE, ZAITLIN, BOYD, 1992). A partir dessa definição pode-se incluir de forma mais abrangente os deltas e as lagunas costeiras. Miranda, de Castro, Kjerfve (2002) comentam que pode-se ainda definir estuário como zona estuarina, de forma mais abrangente, incluindo baias, lagunas costeiras, canais, deltas, áreas inundadas pela maré e áreas costeiras entre marés, afetadas por diferentes regimes energéticos de descarga de água doce, marés, ventos e ondas, que são ambientes costeiros relacionados. Definição essa utilizada para o presente no trabalho, de forma a abranger toda a área de estudo.

Estuários são a rota pela qual o sedimento é transportado a partir dos rios para o mar, e os processos no seu interior agem como um filtro para o aporte de sedimento e pode ocorrer mistura com sedimento trazido do mar (DYER, 1995). Grande parte do sedimento arenoso pode ficar preso nas planícies de inundação dos rios, e só ser liberado nas cheias, enquanto as partículas finas são transportadas para dentro do estuário (DYER, 1995).

No estuário a concentração de sedimento em suspensão é geralmente alta, as partículas são finas, coesivas e propensas a flocular, e ricas em MO (DYER, 1995). A floculação das partículas é resultado da carga iônica total da superfície das

partículas e depende de fatores como pH e camada orgânica e a salinidade controla a intensidade da carga superficial (DYER, 1995).

Cabe ressaltar que apesar de os estuários serem o objetivo central do estudo, na investigação da matéria orgânica em estuários os ambientes adjacentes, tal como a bacia de drenagem do rio associados, são primordiais para o entendimento do foco do trabalho. Pois a área do entorno exerce influencia na carga orgânica que adentra a região.

2.2 FONTES E DESTINOS DE MO

A estimativa do fluxo de carbono orgânico transportado dos continentes para os oceanos configura-se como chave fundamental para o entendimento do ciclo do carbono (HEDGES, BENNER, 1997; SCHLÜNZ, SCHNEIDER, 2000). O carbono orgânico chega aos oceanos pelos rios, pelo vento e nas altas latitudes pelos icebergs ou gelo marinho (SCHLÜNZ, SCHNEIDER, 2000; De LEEUW *et al.*, 1995) sendo o transporte pelos rios o mais estudado (SCHLÜNZ, SCHNEIDER, 2000;).

Schlünz, Schneider (2000) reestimaram o fluxo de carbono orgânico terrestre para os oceanos pelos rios, melhorando a estimativa apresentada por Meybeck (1993), Ludwing et al. (1996) e Degens et al. (1991) ao incluir maior quantidade de dados. Entretanto o resultado encontrado foi similar aos anteriores: 434 teras gC por ano. Sendo que a melhor aproximação que se determinou estabeleceu que 10% do carbono orgânico deposita-se, ou seja, 43,4 teras gC por ano. A quantidade estimada para o aporte marinho é de 55,2 teras gC por ano, ou seja, a contribuição da fração marinha é similar à da terrestre. Medeiros, Simoneit (2008) lembram que apenas os maiores rios do mundo foram levados em consideração nessas estimativas.

Dessa forma os ambientes estuarinos de menor porte devem ser foco de pesquisas com o intuito de determinar a contribuição nos processos globais. E os estuários são alvo dos trabalhos voltados para o tema porque a maior parte do carbono orgânico (CO) que se deposita, o faz na região costeira, e apenas uma pequena fração atinge o oceano profundo (e.g. Correntes de turbidez e rios que deságuam em plataformas

muito estreitas; SCHLÜNZ, SCHNEIDER, 2000).

Muitos autores investigaram a contribuição da MO e sua origem para os depósitos sedimentares costeiros e marinhos, provenientes de ambientes fluviais (e. g. DITTMAR, LARA, KATTNER, 2001; DAI, SUN, 2007; JAFFÉ *et al.*, 2006; MEDEIROS, SIMONEIT, 2008; VOLKMAN *et al.*, 2008; SÁNCHEZ-GARCÍA *et al.*, 2008; FAHL, STEIN, 1997). Apesar disso, a indagação das fontes, do destino e degradação da matéria orgânica terrestre nos oceanos se apresenta ainda hoje, apesar de todo o esforço e melhoria no conhecimento do assunto, como um ponto fundamental a ser pesquisado (CANUEL, MARTENS, 1993; HEDGES, BENNER, 1997; SCHLÜNZ, SCHNEIDER, 2000).

Além disso, o estudo da MO sedimentar é de grande interesse, pois a maior parte do petróleo tem origem marinha, produzido pela diagênese e catagênese dos detritos de fitoplâncton; devido ao estado estável do balanço de nutrientes, oxigênio e gás carbônico na construção da crosta oceânica que é estabilizado pelo retorno que envolve a MO incorporada ao sedimento (LIBES, 1992); na avaliação da degradação biológica (MEDEIROS; SIMONEIT, 2007) e hoje a consciência da interferência humana nesses ciclos justifica a necessidade de melhorar o conhecimento sobre o tema (SUMMONS, 2003). O estudo da composição, formação e preservação da MO é o principal meio de compreender os ciclos geoquímicos, a formação do petróleo, carvão e alguns depósitos minerais, e até a história e o início da vida (SUMMONS, 2003). De forma semelhante, as reconstruções de ambientes e pesquisas por combustíveis fósseis satisfatórias dependem do entendimento dos processos que controlam a distribuição e destinos da MO terrestre nos sistemas fluviais/marinhos (HEDGES, BENNER, 1997).

O aporte alóctone dominante chega aos estuários através dos rios (e. g. detritos de plantas terrestres e plâncton de água doce), plâncton marinho (e. g. fitoplâncton, zooplâncton, bacterioplâncton, virioplâncton), e das áreas inundáveis do entorno terrestre (manguezais e marismas salinos e de água doce; BIANCHI, 2007). Cabe lembrar que áreas inundáveis são ambientes que são inundados e drenados pela ação da maré e abrigam os manguezais, os marismas (e. g. *Spartina alterniflora, Juncus* spp, e Distichlis spp.) e a vegetação de pântano (com árvores de grande porte e vegetação arbustiva; BIANCHI, 2007).

As fontes autóctones incluem tipicamente plâncton, micro e macro algas bênticas e epibênticas, vegetação aquática emergente e submergente (e. g. capim marinho BIANCHI, 2007). Os fungos às vezes podem contribuir com uma fração significante (KILLOPS, KILLOPS, 2005)

Devido à digestibilidade do fitoplâncton, a transferência de energia do fito para o zooplâncton (20%) parece ser maior do que a média da eficiência de transferência entre os níveis tróficos (10%). O zooplâncton é também uma significativa fonte de matéria orgânica para o sedimento, enquanto outros animais do mesmo nível trófico parecem não apresentar tamanha eficiência. Outro grande contribuinte de MO são as bactérias heterotróficas, embora em alguns ambientes as eutróficas sejam bastante importantes também (e. g. Mar Negro; KILLOPS, KILLOPS, 2005).

O estudo do sedimento superficial deve levar em conta as características físicas da camada superficial de sedimento (primeiros centímetros), que são influenciadas por uma combinação de processos físicos e biológicos, que podem ser brevemente resumidos em alto conteúdo de água, uma diversidade de formas biológicas que se agregam aos grãos minerais (e. g. pelotas fecais, estruturas de tubo), mistura vertical e horizontal, e ressuspensão (MAYER, 1993). Os processos degradacionais que ocorrem próximo ou na interface sedimento água são sensíveis a variações temporais na reatividade da MO; estas variações temporais são provavelmente mais significativas em sistemas costeiros onde a produtividade é alta e o tempo de residência da coluna d'água é pequeno, e como resultado, grande parte da MO que alcança a interface água-sedimento é provavelmente composta de constituintes recentes, ainda metabolizados (CANUEL, MARTENS, 1993).

2.3 TIPOS DE ANÁLISE

Muitos trabalhos realizados com o intuito de determinar a origem da MO que adentra os ambientes estuarinos utilizaram 1) análises elementares, tais como nitrogênio total e carbono total, uma vez que aproximadamente 50% da MO é composta de carbono, podem fornecer informações básicas a respeito dos ciclos geoquímicos e a razão carbono-nitrogênio (C/N) muito utilizada pode fornecer informações iniciais básicas da contribuição terrestre e algal (BIANCHI, 2007); e 2) análises isotópicas, que possibilitam a avaliação simplificada dos membros-extremos 'terrestre' e

'marinho' ou diferenciação de diferentes tipos de plantas (C3, que utilizam apenas o ciclo de Calvin na fixação do carbono; C4 e CAM, que utilizam uma via bioquímica adicional de fixação de dióxido de carbono durante a noite; KILLOPS, KILLOPS, 2005), entretanto não consideram muitas outras fontes (VOLKMAN *et al.*, 2008).

Como já elucidado, as fontes de MO para os estuários possuem as mais diversas origens e possuem composição estrutural e taxas de decaimento muitos diversas (BIANCHI, 2007), sendo modificados química (reações de fotólise), biológica (respiração, produção autóctone) e fisicamente (floculação), o que dificulta o entendimento do controle da composição isotópica (MEDEIROS, SIMONEIT, 2008) e a diferenciação de múltiplas fontes (BIANCHI, 2007).

Dessa forma a identificação dos biomarcadores individuais pode adicionar valiosa informação na caracterização do carbono orgânico (MEDEIROS, SIMONEIT, 2008) já que é mais específico e sensível na caracterização da origem da MO e permite a identificação de múltiplas fontes (HEDGES, BENNER, 1997; BIANCHI, 2007).

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM) foi o maior avanço no desenvolvimento dos biomarcadores geoquímicos, inicialmente para pesquisa de exploração do petróleo e depois para geoquímica orgânica em geral (SIMONEIT, 2005). A técnica analítica do CG-EM consiste em separar os compostos (CG) e analisar os íons dos compostos e fragmentos a partir da razão m/z (massa/carga) (EM; MEDEIROS, SIMONEIT, 2007).

Na cromatografia os compostos que serão separados são distribuídos entre duas fases, uma fixa, chamada fase estacionária, que possui uma área superficial grande; e uma móvel, que é um fluido - na cromatografia gasosa é um fluido gasoso, que percola através da fase estacionária (LANÇAS, McNAIR, 1983).

Alguns exemplos de estudos utilizando esta técnica podem ser citados. Jaffé *et al*. (2006) estudando a matéria orgânica terrestre carreada por um rio subtropical caracterizou a MO em termo dos biopolímeros e da constituição dos lipídeos, entretanto os biopolímeros foram convertidos nos seus monômeros ou produtos de quebra e os lipídeos foram separados em várias frações para facilitar a análise. Logo, a origem e transporte da MO da terra para o oceano foi modelado utlizando parâmetros elementares (e. g. carbono orgânico total) e lipídeos totais separados

em grupos representativos de compostos orgânicos (JAFFÉ *et al*., 2006)

O estudo apresentado por Jaffé *et al.* (2006) apresenta dados da composição orgânica dos extratos totais. Análises diretas do extrato total por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa, de mistura não derivatizadas e derivatizada providenciaram um panorama detalhado dos tipos e séries dos maiores compostos orgânicos do extrato. Segundo os mesmos autores esta aproximação é útil para classificações rápidas de numerosas amostras e para a escolha dos métodos de separação para fracionar extratos selecionados para análises mais detalhadas.

Medeiros e Simoneit (2008) no estudo de caracterização do carbono orgânico em pequenos rios no noroeste dos Estados Unidos analisaram multi-biomarcadores - traçadores polares e apolares extractáveis analisados conjuntamente com o intuito de confinar melhor as origens do carbono orgânico na mistura sedimentar complexa, além da análise elementar do carbono orgânico total.

Dai, Sun (2007) estudando a MO sedimentar de um estuário na Georgia (EUA), analisaram parâmetros químicos e isotópicos (carbono orgânico total, nitrogênio total, isótopo C13, Isótopo N15), clorofila-a e lipídeos (ácidos graxos, álcoois e esterois) e os biomarcadores foram avaliados usando ACP (análise dos componentes principais), para reduzir a complexidade dos dados de biomarcadores.

2.4 TIPOS DE MO

Os compostos mais significativos geo-quimicamente, formadores de todos os organismos vivos, são: carboidratos, proteínas e lipídeos. Em adição deve ser citada a lignina, constituinte das plantas superiores (KILLOPS, KILLOPS, 2005). Entretanto apenas a fração lipídica será acessada neste trabalho.

Os Lipídeos podem ser definidos como toda substância produzida por organismos, que são efetivamente insolúveis em água, mas podem ser extraídos por solventes que dissolvem gorduras (e. g. clorofórmio, hexano, tolueno e acetona). Esta ampla definição inclui uma variedade de classes de compostos, incluindo pigmentos fotossintéticos (KILLOPS, KILLOPS, 2005).

Compostos orgânicos simples como os ácidos carboxílicos alifáticos e alcoóis podem ser encontrados entre os lipídeos, mas a maioria dos lipídeos existe como uma combinação dessas moléculas simples com alguma outra (e. g. ésteres de cera, triacilgliceróis, esteril ésteres, e fosfoacilgliceróis) ou com outras classes de compostos tais como carboidratos (glicoacilgliceróis) e proteínas (lipoproteínas; KILLOPS, KILLOPS, 2005).

Sedimentos costeiros geralmente contêm uma variedade de álcoois cíclicos e acíclico, tal como fitol (derivado da clorofila), n-alcanos de cadeia longa (C_{20} – C_{32}) com forte predominância de carbono ímpar (derivado de ceras de plantas superiores e também encontrado em capim marinho; VOLKMAN *et al*., 1999). As microalgas contribuem com esteróis, ácidos graxos e pequenas quantidades de hidrocarbonetos (VOLKMAN *et al.*, 1998). Dessa forma, diante da complexidade da relação entre as classes de lipídeos e as fontes, algumas classes de lipídeos serão brevemente detalhadas e relacionadas às suas possíveis origens.

2.4.1 Ácidos graxos

Os glicerídeos são ésteres do álcool glicerol. Uma molécula de glicerol contém três grupos hidroxila, e dessa forma pode reagir com uma, duas ou três moléculas de ácido carboxílico, formando mono-, di-, ou triacilglicerol, respectivamente (KILLOPS, KILLOPS, 2005).

Entre os glicerídeos mais importantes estão: 1) as gorduras, que são triacilgliceróis, são formadas por cadeias-lineares de ácidos carboxílicos alifáticos, chamados ácidos graxos. Cada ácido graxo em uma molécula de triacilglicerol pode ser diferente das outras. Em animais eles são predominantemente saturados (chamados ácidos alcanóicos) e C_{16} e o C_{18} são predominantes; enquanto em plantas são mais insaturados (ácidos alcenóicos), com predominância das formas C_{18} mono-, di-, e triinsaturados; e os ácidos poliinsaturados estão presentes, e são mais comuns em algas do que em plantas superiores (KILLOPS, KILLOPS, 2005).

2) Fosfoacilgliceróis (ou fosfatídeos): são triacilgliceróis que contem um ácido fosfórico e dois ácidos graxos. O grupo fosfato geralmente está ligado a uma base nitrogenada (KILLOPS, KILLOPS, 2005).

Os ácidos graxos são abundantes na maioria dos organismos, assim eles são freqüentemente o tipo de lipídeo mais abundante em sedimentos recentes. As fontes de ácidos graxos incluem bactérias, microalgas, plantas superiores e organismos marinhos; cada um deles possui perfis de ácidos graxos distintos (VOLKMAN *et al.*, 1998). Entretanto, alguns deles são ubíquos (e. g. ácido palmítico e ácido esteárico 16:0 e 18:0 respectivamente; VOLKMAN *et al.*, 1998), como verificado por Harvey (1994) que encontrou o ácido palmítico como ácido mais comum no sedimento do talude da Carolina do Norte. O mesmo autor encontrou os ácidos 16:1 Δ^5, 18:1 Δ^{11} e 18:0 em quantidades significativas e afirma que esse mesmo padrão é verificado em sedimentos costeiros.

Schneider *et al*. (1970) estudaram 11 espécies de algas verdes e cianobactérias e encontrou ácidos graxos que vão desde 14:0 até 18:4, sendo que as algas verdes apresentaram C18 insaturado como componente maior, enquanto as cianobactérias apresentaram 16:0 e 16:1 como componentes maiores.

As bactérias são a maior fonte de ácidos graxos ramificados iso-, antiiso- e cadeia média, mas elas também podem ser uma significante fonte de ácido palmitoleico (16:1 n-7) e cis-vaccenico (18:1 n-7) (VOLKMAN *et al*., 1980). Dai e Sun (2007) agruparam os ácidos graxos ramificados, iso e antiiso de número ímpar de carbono (15:0 e 17:0) e 18:1 (n-7) como uma variável representando os compostos específicos de bactéria, para determinação da origem da MO no estuário do rio Altamaha.

As microalgas são a maior fonte de ácidos graxos para maior parte dos ambientes sedimentares. As clorófitas têm predominância de ácidos graxos C_{18} poliinsaturado, tais como 18:2 (n-6) e 18:3 (n-3). Os dinoflagelados possuem altos níveis de 20:5 (n-3) e 22:6 (n-3; VOLKMAN *et al*., 1998).

Ácidos graxos comuns em diatomáceas, tais como 16:1 (n-7) e 20: (n-3) foram encontrados por Volkman *et al.* (2008) em sedimento de rio e na enseada de Wilson na Austrália. Neste mesmo trabalho Volkman *et al*. (2008) estudando sedimento superficial de um rio na Austrália encontraram altas concentrações do PUFA (*polyunsaturated fatty acids* em inglês, ácidos graxos poliinsaturados) C_{18} indicando grandes contribuições de plantas superiores ou algas verdes. Enquanto no

sedimento da enseada a baixa concentração indicou pequena contribuição de algas verdes (VOLKMAN *et al*., 2008).

Na maior parte dos organismos os ácidos graxos ocorrem predominantemente como lipídeos polares, tais como glico- e fosfolipídeos, embora os níveis de triacilglicerols possam ser altos em alguns zooplanctons e em microalgas crescendo em deficiência de nitrogênio (VOLKMAN *et al*., 1998).

Uma feição comum de distribuição de ácidos graxos em sedimentos é a presença dos ácidos graxos saturados de cadeia linear de C_{20} - C_{30} com predominância de carbono par (VOLKMAN *et al*., 1998). Em muitos sedimentos, particularmente de ambientes lacustres, eles são provavelmente derivados de ceras superficiais de plantas superiores (VOLKMAN *et al.*, 1998). Dai, Sun (2007) analisaram a origem da MO no estuário do rio Altamaha na Georgia (EUA), utilizando Análise de Componentes Principais, e assumiram que os ácidos graxos e alcoóis saturados de cadeia longa com número par de carbono (C_{20} - C_{30}) são derivados de origem terrestre e reuniram esses compostos em um grupo que possui comportamento similar na análise de dados.

Meziane, Tsuchia (2002) atribuíram os ácidos graxos de cadeia longa encontrados no sedimento de um estuário no Japão à vegetação de mangue nos pontos amostrados mais próximos do manguezal, e a efluentes de plantações de arroz nos pontos mais a jusante. O ácido linoléico (18:2 ω^6), encontrado em grande quantidade, foi relacionado às plantações de arroz juntamente com aporte algal.

Volkman *et al*. (2008) encontraram altas concentrações de ácidos graxos, os dominantes foram 16:0, o monoinsaturado 16:1 (n-7), e o poliinsaturado 20:5 (n-3), que são os maiores ácidos graxos em diatomáceas, no sedimento da enseada de Wilson na Austrália.

Ácidos graxos saturados de cadeia longa parecem ser mais estáveis que os de cadeia curta e então podem persistir nos sedimento (VOLKMAN *et al.*, 1998). Ácidos graxos livres em sedimento podem ser a maior forma encontrada devido a rápidas hidrólises químicas ou enzimáticas de lipídeos polares (VOLKMAN *et al.*, 1998).

2.4.2 Terpenóides

Os terpenóides apresentam uma diversidade de estruturas e funções. São formados por unidades de isopreno (C_5), entretanto podem não conter exatamente múltiplos de 5 carbonos, dessa forma isso permite que eles possam ser formados por perdas e adições de fragmentos e possíveis rearranjos durante a biossíntese. Na realidade são formados por unidades de acetato, derivados a partir do metabolismo primário dos ácidos graxos, carboidratos e alguns amino-ácidos (KILLOPS, KILLOPS, 2005). Jaffé *et al.* (2001) comentam que os HBI (*Highly Branched Isoprenoid*) C_{20}, C_{25} e C_{30} tem sido documentados em amostras sedimentares recentes. E podem ser classificados de acordo com o número de unidades de isopreno na sua composição (KILLOPS, KILLOPS, 2005).

Os monoterpenóides (2 unidades de isopreno) são bundante em algas e plantas superiores. Os sesquiterpenóides (3 unidades de isopreno) são óleos essenciais em plantas, enquanto outros agem como antibiótico fúngico, como exemplos podem ser citados o composto acíclico farnesol, que está amplamente distribuído na natureza, encontrado em muitas plantas e na clorofila de muitas bactérias e o mono- e dicíclico sesquiterpenóides, que são comuns em plantas. Entre os diterpenóides (4 unidades de isopreno) o fitol é o mais importante, ele está presente na clorofila-a e em algumas outras clorofilas. A maior parte dos diterpenóides são compostos di- e tricíclicos, e são especialmente comuns nas plantas superiores. Em particular, as resinas das gimnospermas são caracterizadas por diterpenoides tais como agatico, abietico, ácidos commúnico e primárico, e alquenos, como kaureno e hibaeno.

Jaffé *et al.* (2006) identificaram o alcano HBI C_{20} e o seu monoinsaturado *counterpart* ($C_{20:1}$) em amostras de sedimento de rio na Flórida, e acrescenta que a turfa tem a maior concentração desse componente e que decrescem em direção à jusante. O perifiton dos marismas de água doce foi proposto como sua fonte (Jaffé *et al.*, 2001).

Os triterpenóides (6 unidades de isopreno) parecem ser derivados do isoprenóide esqualeno ($C_{30}H_{10}$), que é um componente amplamente distribuído nos organismos (e. g. óleo de tubarão, óleos de vegetais, fungos). A maioria dos triterpenoides são pentacíclicos ou tetracíclicos.

De Leeuws *et al.* (1995) reportaram triterpenóides pentacíclicos não hopanóides como um grupo de marcador molecular de sedimento costeiro marinho, associado com aporte de plantas superiores.

Jaffé *et al.* (2006) reportaram o taraxerol como componente maior em sedimento de rio na Flórida, e atribuiu sua fonte ao manguezal; e menores quantidades de alfa-amirina, beta-amirina, beta-amirona, lupeol, germanicol, e miricadiol. Considerou ainda que os triterpenóides consistiram primariamente de triterpenóis e secundariamente de triterpenonas, sendo que as triterpenonas não prevaleceram em direção à jusante do rio e sugeriu que os triterpenóis devem ser encapsulados em partículas orgânicas de detritos segundo Kilops, Frewin (1994) e não podem ser acessíveis à extensas alterações de degradação. De Leeuw *et al.* (1995) também atribuiram a presença de taraxerol no sedimento à vegetação de manguezal, e comentam que a sua preservação é devido a condições anóxicas durante a sedimentação.

Dentro da classe dos triterpenóides estão os esteróides. Sua formação resulta da oxidação enzimática do esqualeno, seguido pela ciclização. Esse processo produz tanto cicloartenol, o precursor da maior parte dos esteróides de plantas, ou o lanosterol, o precursor dos esteróides de animais e fungos, e também de muitos esteróides de plantas. A oxidação enzimática e a descarboxililação converte o lanosterol (C_{30}) em colesterol (C_{27}), o precursor de todos os outros esteróides animais. Esteróis com significância geoquímica são principalmente os compostos de C_{27} a C_{30}, com um grupo β- hidroxi no C-3, uma dupla ligação no sistema de anéis (usualmente na posição 5,6, i.e. Δ^5), com algumas ramificações e freqüentemente algumas insaturações (KILLOPS, KILLOPS, 2005).

Uma mistura complexa de esteróis indica fontes marinhas e terrestres misturadas (VOLKMAN *et al*., 2008). Os esteróis providenciam uma boa indicação de origem eucariótica, já que são sintetizados por animais e vegetais primariamente, apenas algumas cianobactérias foram reportadas (VOLKMAN *et al*., 2008; MORRIS, CULKIN, 1997). Os esteróis são considerados mais estáveis que os ácidos graxos no sedimento, e ocorrem predominantemente na forma livre (não esterificada; VOLKMAN *et al*., 2008).

Os esteróis são encontrados tanto na forma livre (*free*) quanto ligada a moléculas mais complexas (*bound*). De uma forma geral, pode-se distinguir as fontes de esteróis para sedimentos recentes baseados no número de carbono: o fitoplâncton usualmente contêm abundantes quantidades do esterol C_{28} (embora as diatomáceas possam conter aproximadamente iguais quantidades de esteróis C_{27}, C_{28} e C_{29}); o zooplâncton, o qual predomina a classe dos crustáceos, possui abundantes esteróis C_{27}, particularmente colesterol; as plantas superiores possuem predominantemente C_{29}, sendo o maior o β-sitoesterol, embora o campesterol (um esterol C_{28}) seja freqüente; os fungos contem C_{27} – C_{29} predominantemente, com alta freqüência do ergosterol (um esterol C_{28}; KILLOPS, KILLOPS, 2005)

O capim marinho tem dominância do esterol de planta superior, o 24-etilcolesterol (sitoesterol), com pequenas quantidades de 24-metilcolesterol (campesterol) e 24-etilcolesta-5,22E-dieno-3β-ol(estigmaesterol; VOLKMAN *et al*., 2008). Sendo que a distinção entre a origem (capim marinho ou planta superior) só pode ser feita se a análise for conjunta com medidas isotópicas (VOLKMAN *et al*., 2008).

Os esteróis derivados de alga, tal como 24-metilcolesta-5,22E-dieno-3 β-ol; e colesterol derivado de animais e algumas microalgas, foram encontrados por Volkman *et al.* (2008) em rios na Austrália, e no sedimento da enseada de Wilson foi encontrado colesterol em grande quantidade.

Jaffé *et al*. (2006) estudaram amostras sedimentares de um rio subtropical e de turfa e concluíram que geralmente a amostra de turfa apresenta resultados diferentes dos extratos dos rios. A maior diferença encontrada foi nos lipídeos homólogos e na abundância dos biomarcadores, no qual a turfa apresenta o $C_{máximo}$ diferente para a série de lipídeos e dominância de fitoesterol, enquanto as amostras de rio apresentaram principalmente taraxerol e seus derivados. Lembrando que compostos homólogos são compostos de uma mesma classe, e diferem no número de carbonos.

Entre os tetraterpenóides (8 unidades de isopreno) o membro mais importante são os pigmentos carotenóides. Eles são subdivididos em hidrocarbonetos, os carotenos; e compostos contendo oxigênio, as xantofilas. São altamente insaturados e a configuração da dupla ligação permite que eles absorvam luz em particulares

comprimentos de onda. Os carotenóides são encontrados na maior parte dos organismos, incluindo bactérias não-fotosintetizante, fungos e mamíferos. Eles são abundantes nas plantas superiores e nas algas, algumas vezes constituindo > 5% do carbono orgânico da alga, e são também importantes nas bactérias fotossintéticas. Os carotenóides estão presentes em todo o fitoplâncton marinho.

2.4.3 Hidrocarbonetos

Alcanos e alquenos são comuns em sedimento. A ocorrência dos n-alcanos de cadeia longa com ausência ou pequena predominância de carbono ímpar, pode ter sua origem relacionada a contaminação com produtos derivados de petróleo, mas deve-se levar em conta a presença desse composto em fonte natural, derivado de algas (VOLKMAN *et al.*, 1998). Considera-se que as diatomáceas são a maior fonte de alquenos HBI para sedimentos (VOLKMAN *et al*., 1998).

Os n-alcanos tendem a possuir número ímpar de carbono como resultado da descarboxilização enzimática dos ácidos graxos (BIANCHI, 2007). Os n-alcanos de cadeia longa com predominância de carbono ímpar (e. g. C_{27}, C_{29} e C_{31}) são geralmente considerados derivados de fontes terrestres, a partir da cera epicuticular das plantas vasculares terrestres e aquáticas (e. g. capim marinho). Por outro lado, os n-alcanos de cadeia curta (e. g. C_{15}, C_{17} e C_{19}) são derivados de fitoplâncton e algas bentônicas (De LEEUW *et al*., 1995; BIANCHI, 2007).

Albaigés, Albaga, Grimalt (1984) reportaram a presença de n-alcanos em sedimento lacustre, onde as frações livres foram caracterizadas por uma distribuição bi-modal com máximos em n-C_{17} e n-C_{27}, confirmando o resultado de outros trabalhos com sedimentos lacustrinos. A ausência de mistura complexa não resolvida, hopanos e esteranos prenunciam a ausência de qualquer aporte de poluentes.

3 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende três ambientes estuarinos localizados na costa leste dos Estados Unidos da América, são eles: a Baia da Ilha de Hog, localizada no estado da Virgínia; uma pequena região do estuário do Rio Altamaha, na Geórgia; e o banhado de Taylor (Taylor Slough), no Parque Nacional Everglades, na Flórida. Todos os pontos amostrados estão inseridos no programa 'Long Term Ecological Research' (LTEC) (http://www.lternet.edu/) e cada um deles se configura com características bastante distintas e serão brevemente detalhados a seguir.

3.1 VIRGÍNIA

A Baia da Ilha de Hog (Hog Island Bay) é uma laguna costeira rasa situada na Península de Delmarva, e faz parte do programa *Virginia Coast Reserve - Long Term Ecological Research* (VCR-LTER). A VCR é composta por 13 ilhas barreiras, e numerosos bancos rasos, canais profundos, planícies lamosas, ilhas de marismas, franjas de marismas, e córregos de maré se estendendo ao longo da direção oeste da península (TYLER, McGLATHERY, ANDERSON, 2001).

A Baia possui aproximadamente 100 Km² (THOMSEN, McGLATHERY, 2006), e é caracterizada por um substrato mole, alta turbidez, altas taxas de sedimentação e ressuspensão, (LAWSON, 2003), deficiente em aporte de rios e com circulação hidrodinâmica baixa (TYLER, McGLATHERY, ANDERSON, 2001) e amplitude da maré de aproximadamente 1 metro (LAWSON *et al.*, 2007).

A batimetria da área é dominada pelo Canal Machipongo, que corre aproximadamente de norte para sul e sai da lagoa entre as Ilhas de Cobb e Hog (LAWSON *et al*. 2007). O canal é cercado por planícies intermaré e possui alguns resquícios de corais de ostras, e 50% da baia possui menos de 1 metro de profundidade na baixa-mar média (OERTEL, 2001 *apud* LAWSON *et al*., 2007)

Existe um gradiente no aporte de MO e nutrientes ao longo da baia, a partir do continente até as ilhas, com as maiores concentrações de nitrogênio dissolvido e MO sedimentar encontradas mais próximas ao continente (McGLATHERY *et al*. dados não publicados *apud* TYLER, McGLATHERY, ANDERSON, 2001).

Tyler, McGlathery, Anderson (2001) citam as microalgas bentônicas como importantes produtores primários, e as macroalgas como produtoras primárias dominantes (e.g. *Ulva lactuca, Gracilaria tikvahiae* e *Cladophora* sp.) enquanto a produção fitoplanctônica é pequena durante todo o ano.

O capim marinho na baia foi extinto desde a década de 1930 (TYLER, McGLATHERY, ANDERSON, 2001). Entretanto, começou a recolonizar a lagoa (THOMSEN, McGLATHERY, 2006 *apud* McGLATHERY *et al.*, 2001). Grande parte da lagoa é dominada pelo marisma *Spartina alterniflora*, tanto no continente como nas ilhas barreira (LAWSON *et al*. 2007).

As estações amostrais foram nomeados de acordo com o VCR-LTER: Greens, Shoal 1, Shoal 2, Shoal East, Hog, Machipongo e Cobb, mostradas na Figura 1.

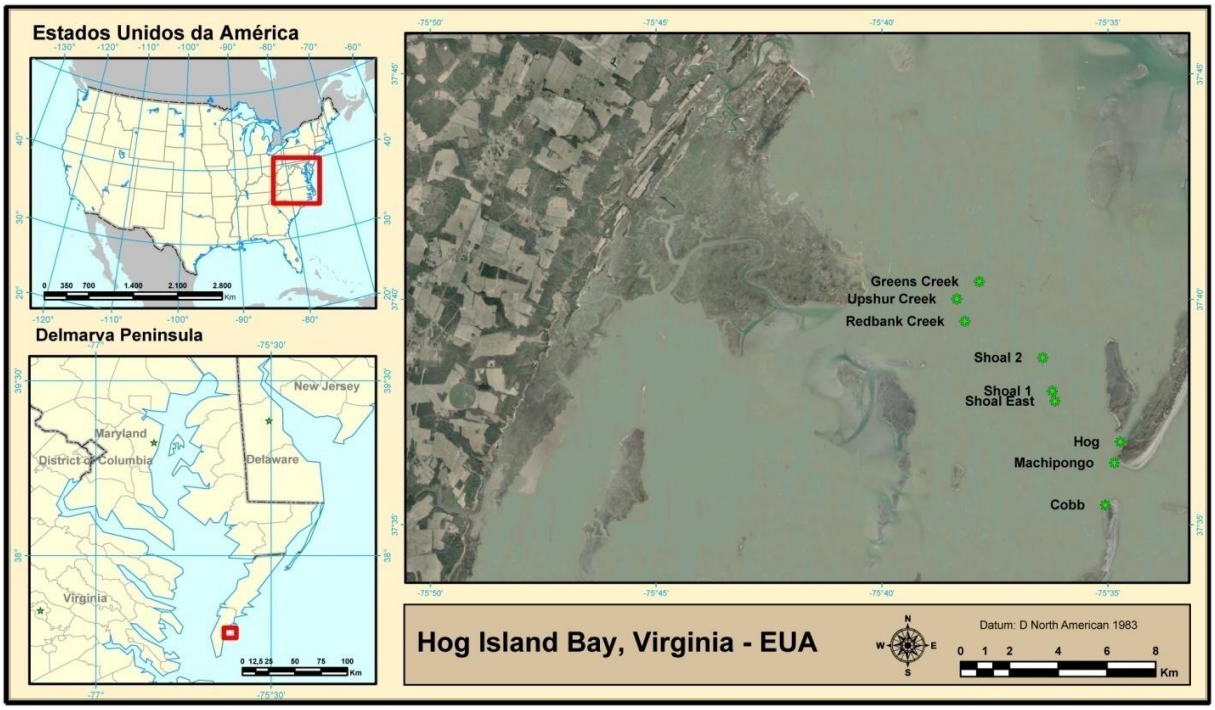

Figura 1: Pontos amostrais da Virginia – Baia da Ilha Hog. Elaborado por Nelio Augusto Secchin (2009).

3.2 GEÓRGIA

O rio Altamaha é um dos maiores e menos alterados por ações antrópicas da costa

leste dos EUA, embora a urbanização esteja aumentando (WESTON; HOLLIBAUGH; JOYE, 2009). Em 2002, o rio foi incluido na lista da Organização Americana de Rios (American Rivers Organization) como um dos mais ameaçados (WESTON; HOLLIBAUGH; JOYE, 2009). O estuário é parte da área de estudo do projeto 'Georgia Ecosystems Long Term Ecological Researsh' (GCE-LTER; SHELDON, ALBER, 2003).

A bacia de drenagem do rio Altamaha tem uma área maior que 37 300 Km², com nascentes que se originam na provincia fisiográfica de Piedmont, nos contrafortes das montanhas dos Apalaches. O canal principal do rio Altamaha inicia-se na confluência dos Rios Oconee e Ocmulgee, os quais possuem bacias de drenagem que cobrem áreas de aproximadamente 2860 Km², e tem 221 Km de extensão e deságua inteiramente na planície costeira (HIGINBOTHAM, ALBER, CHALMERS, 2004).

A distância do alcance da maré dentro do estuário é de 54 Km, medido a partir do oceano, e a média de amplitude de maré é de aproximadamente 2 m. É o terceiro maior contribuinte de água doce para o Oceano Atlântico na costa leste da América do Norte, possui descarga que varia anualmente com uma larga diferença, que vai desde maior que 1500 m³/s em Março (primavera) até menor que 70 m³/s em Outubro (outono; DAI, SUN, 2007), dessa forma a água salgada não adentra muito o estuário. Na desembocadura a salinidade está em torno de 20, e chega a zero a uma distância de 20 Km à montante. Possui fluxos de água doce bastante irregulares, pois as barragens existentes estão acima da confluência dos rios Oconee e Ocmulgee (HIGINBOTHAM, ALBER, CHALMERS, 2004).

Ao longo do rio é encontrada uma variedade de comunidades de plantas (e. g. marismas, áreas pantanosas e florestas; SCHUBAUER, HOPKINSON, 1984). E o programa *The nature conservancy* cita o cultivo de arroz nas suas margens como atividade histórica.

Em estudo feito por Higinbotham, Alber, Chalmers (2004), os autores encontraram os seguintes tipos de vegetação de marisma, com respectivas variações de salinidade, de acordo com a proposta de Odum (1988), na qual a vegetação que margeia os estuários fluviais é distribuída ao longo do gradiente de salinidade:

marisma marinho (*Spartina alterniflora,* Distichlis), da desembocadura do estuário até locais com salinidades próximas de 15; marisma salobro (*Spartina cynosuroids e S. alterniflora*), entre salinidades de 1 e 15; Juncus (*Juncus roemerianus*), no intervalo de salinidade de 1 a 21; e marisma dulcícola (*Zizania aquatica, Zizaniopsis miliacae, Spartina cynosuroids* e outros) em áreas com salinidade menos que 1.

Fisicamente pode-se dizer que o estuário apresenta uma pequena estratificação vertical e que a zona de turbidez está em torno de 19 Km de distância da desembocadura (desague direto no oceano). E ainda, existem evidências físicas de que existe uma zona de convergência em torno dos 4 a 6 Km – medido a partir da desembocadura (SHELDON, ALBER, 2003).

Os pontos amostrais mostrados na Figura 2 foram estabelecidos pelo GCE-LTER, e nesse trabalho foram amostrados 3 pontos: GGE 7 (Ilha de Carr), GCE 8 (Riacho Alligator) e GCE 9 (Rockdedundy).

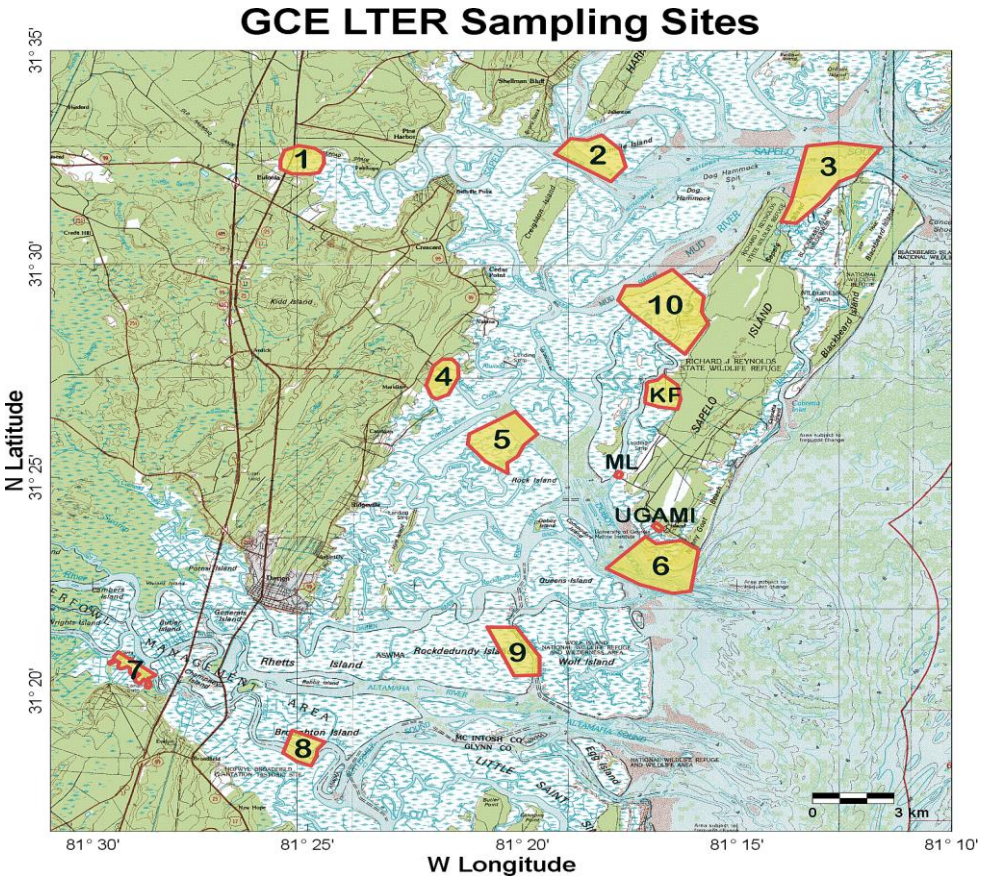

Figura 2: Pontos amostrais da Georgia. Retirado de Geogia Coastal Ecosystems LTER-GCE.

3.3 FLÓRIDA

A Baia da Flórida é um embaiamento subtropical raso de 2000 Km² , cercado ao sul e leste pelo arquipélago *Florida Keys*, e ao norte pelas áreas inundáveis de água doce e os manguezais do sul do Everglades (MEAD *et al*. 2005)

A variação da maré na porção oeste da baia chega a 1 metro, enquanto na porção leste fica entre 5 e 10 centímetros devido a restrições da circulação entre as partes leste e oeste da bacia (WANG *et al*., 1994 *apud* MEAD *et al*., 2005).

O Everglades é a maior área inundável dos EUA e cobre aproximadamente 6200 Km². Ao sul é banhado pelos Banhados do Rio Shark e do Rio Taylor. A vegetação dominante nessa região é composta pelas espécies *Cladium jamaicense* (emergentes); e *chara* sp. e *utricularia* sp. e perifiton calcáreo flutuante (submergentes) nas áreas inundáveis de água doce; e *Rhizophora mangle, Avicenia germinans, Laguncularia racemosa* e *Conocarpos erectus*, compondo o mangue, na região de transição de salinidade, já nas áreas costeiras o produtor primário principal é o capim marinho (MEAD *et al*. 2005).

Os pontos amostrais estão de acordo com os propostos pelo *Florida Coastal Everglades Long Term Ecological Research* (FCE – LTER), e estão todos no Banhado de Taylor (Taylor Slough [TS]), pontos 1, 2, 3, 6 e 7, como mostrado no mapa (Fig. 3). Sendo que foram coletadas 2 amostras em cada ponto TS, um de sedimento e outro de sedimento floculento (floc), que consiste em uma camada de material detrítico biogênico não consolidada rica em MO (NETO *et al*., 2006).

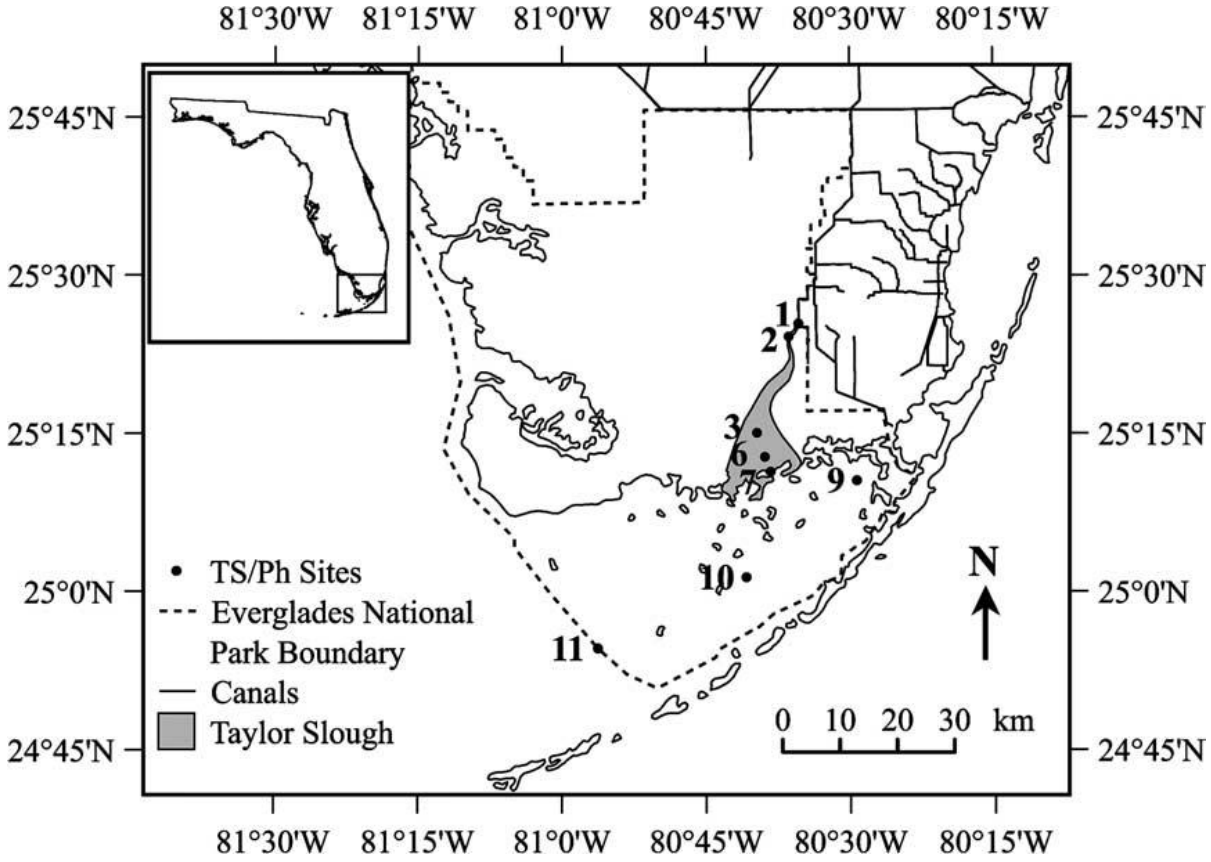

Figura 3: Pontos amostrais da Florida. Retirado de Mead *et al*. (2005).

Dessa forma, têm-se no total 20 amostras, 3 estações na Geórgia, 7 na Virgínia e 10 na Flórida.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM EM CAMPO

Foram coletadas amostras superficiais de sedimento (entre 2 e 3 centímetros) utilizando draga de Eckman. As amostras foram acondicionadas em frascos devidamente identificados e congelados e até o processamento em laboratório. As amostras da Flórida foram coletadas no fim do ano 2001 e as da Virgínia e Geórgia foram coletadas no final do ano 2002. Todas as amostras foram coletadas por pesquisadores do Programa LTER e foram enviadas ao professor Renato Rodrigues Neto, que procedeu as análises laboratoriais.

4.2 ANÁLISE LABORATORIAL

4.2.1 Extração

As amostras foram extraídas com os solventes diclorometano:metanol (9:1, v/v) com agitação em banho ultra sônico durante quinze minutos e centrifugadas mais 15 minutos, em rotação de 3000 RPM, três vezes. Os sobrenadantes foram retirados com uma pipeta de Pasteur e os sucessivos extratos combinados, e concentrados em um evaporador rotativo e depois os solventes foram evaporados sob um fluxo de nitrogênio gasoso.

As amostras foram saponificadas para a separação da fração neutra e ácida. A fração ácida foi metilada e posteriormente silanizada; e a fração neutra foi silanizada segundo metodologia apresentada por Christie (1982). A metilação (esterificação) é feita para diminuir a polaridade dos compostos. E a silanização (derivatização) das hidroxilas, a qual substitui o hidrogênio pelo grupo trimetil-silil, converte os esteróis a ésteres trimetil-silicosos, aumenta a volatilidade e diminui a polaridade dos compostos que contem este grupo funcional. Ambos feitos para facilitar a identificação dos compostos. Adicionou-se padrão interno para a determinação quantitativa (concentração) dos compostos nas amostras antes da extração.

4.2.2 Análise instrumental

Os extratos totais das amostras foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massa (CG-EM). Os lipídios foram dissolvidos em hexano e analisados utilizando um CG-EM, com injetor split/splites (razão 28) e coluna capilar DB-5 (25mXo,25µm d.i.X0,25µm filme). O forno foi inicialmente aquecido a 60ºC por 1 minuto, posteriormente aquecido de 60ºC a 310ºC a uma taxa de 6ºC/min onde se mantém esta temperatura por mais 10 minutos. O hélio (He) foi utilizado como gás de arraste a um fluxo constante (6 mL.min-1), com compensação a vácuo. As condições para a espectrometria de massa foram: tensão de 70eV, trabalhando entre 50 e 600 Thomsons, com tempo de varredura de 1 segundo, temperatura da fonte iônica de 230ºC, temperatura de interface de 200ºC. Para adquirir e processar os dados foi utiliizado o Software MSD ChemStation. Todo o procedimento foi realizado pelo Professor Renato Rodrigues Neto.

4.3 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

A identificação dos compostos foi obtida a partir do tempo de retenção de cada composto nos cromatogramas e a partir dos espectros de massa de cada composto. A interpretação dos espectros de massa foi feita a partir da comparação com espectros de massas encontrados na literatura.

A quantificação foi feita utilizando com referência os padrões internos adicionados. Para tal mede-se a área do pico do padrão e compara-se com a área de cada composto para cada amostra injetada.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para auxiliar a interpretação dos dados, estabeleceu-se o uso de índices, os quais são razões entre determinados compostos, que os agrupam em conjuntos que provavelmente possuem a mesma origem. Os grupos chave são MO de origem terrestre e MO de origem aquática (dois membros-extremos), os quais podem ser diferenciados a partir dos índices IPC (Índice de preferência de carbono) e RTA (razão terrestre-aquático), obtidos pela análise dos n-alcanos e ácidos graxos. Além de outros índices mais específicos, como o Paq, melhor elucidados à frente.

4.3.1 n-Alcanos

Razões entre n-alcanos são baseadas na origem desses hidrocarbonetos: os de cadeia carbônica de 27 a 31 carbonos são predominantes de ceras de plantas superiores, enquanto os alcanos com 15 a 19 são originários de aporte algal. O número ímpar é devido à formação dos alcanos, provenientes da descarboxilização enzimática dos ácidos graxos (BIANCHI, 2007).

- IPC: este índice verifica a predominância de n-alcanos com número ímpar de carbonos em detrimento de composto com número par de carbonos, ou vice-versa. Se a razão se encontrar entre 2 e 40, predominância de compostos com número ímpar de carbonos, pode-se inferir o aporte de ceras de plantas superiores; e se o índice se encontrar próximo de 1 atribui-se a aporte de óleo (RIELEY, 1991).

$$\mathrm{IPC}_{alcano} = \frac{2(\sum ímpares\ do\ n - C_{23}\ ao\ C_{31})}{[\sum(pares\ do\ n - C_{22}\ ao\ C_{30}) + \sum(pares\ do\ n - C_{24}\ ao\ C_{32})]}$$

- RTA: se o $\mathrm{RTA} > 1$ associa-se a aporte de origem terrestre, e se $\mathrm{RTA} < 1$ a origem algal, e ainda pode-se inferir sistema eutrófico (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996).

$$\mathrm{RTA}_{alcano} = (C_{27} + C_{29} + C_{31})/(C_{15} + C_{17} + C_{19})$$

4.3.1.1 Outros índices aplicados aos n-alcanos

Pode-se utilizar ainda índices que fazem a distinção entre macrófitas e plantas terrestres. O Paq expressa a proporção relativa de hidrocarbonetos derivados de macrófitas não emergentes (C_{23} e C_{25}) e macrófitas emergentes mais plantas terrestres (C_{29} e C_{31}; FICKEN *et al*., 2000) e foi proposto para um ambiente lacustre.

Mead *et al*. (2005) aplicaram o índice Paq e carbono isotópico para comprovar a eficácia da utilização dos *proxies* em ambientes complexos como *wetlands* e estuários onde o tradicional modelo de dois membros-extremos não é satisfatoriamente utilizado. Amparado por este estudo garante-se a eficácia do uso

do índice Paq, proposto por Ficken *et al.* (2000), para a determinação da especificação da origem da MO proveniente das macrófitas emergentes e plantas terrígenas e macrófitas submergentes.

$$Paq = \frac{(C_{23} + C_{25})}{(C_{23} + C_{C25} + C_{29} + C_{31})}$$

Ficken *et al*. (2000) propõem valores de Paq <0.1 ao aporte de plantas terrestres; para 0.1<Paq<0.4 macrófitas emergentes; enquanto para 0.4<Paq<1.0 infere-se aporte de macrófitas submersas ou flutuantes. Entretanto serão utilizados os intervalos de valores apresentados por Mead *et al.* (2005), que estabeleceram valores de Paq para vegetação emergente e plantas terrestres (0.13-0.51), sendo que dentro deste intervalo para valores próximos de 0.2 pode-se inferir aporte de mangue; e vegetação submersa (0.45-1.0), para Everglades. Xu; Mead; Jaffé (2006) utilizaram o Paq para distinguir MO de origem de manguezal (~0.2) e capim marinho (~0.9-1.0).

4.3.2 Ácidos graxos

O índice IPC aplicado aos ácidos graxos pode ser calculado pela razão:

$$\mathrm{IPC}_{ácidos\ graxos} = \frac{2(\sum pares\ do\ n - C_{22} ao\ C_{30})}{[\sum(ímpares\ do\ n - C_{21}\ ao\ C_{29}) + \sum(pares\ do\ n - C_{23}\ ao\ C_{31})]}$$

De acordo com Rieley *et al*. (1991) valores de IPC entre 2 e 40 indicam aporte de ceras epicuticulares de plantas superiores, assim como para os n-alcanos

O RTA para ácidos graxos pode ser obtido pela razão:

$$\mathrm{RTA}_{ácidos\ graxos} = (C_{24} + C_{26} + C_{28})/(C_{12} + C_{14} + C_{16})$$

De forma semelhante ao RTA para alcanos, se os valores de RTA para os ácidos graxos forem maior que 1, o aporte é terrestre e se menor que um a origem é aquática.

5 RESULTADOS

5.1 ÍNDICES

5.1.1 n-Alcanos

A Tab. 1 mostra os valores dos índices IPC, RTA e Paq aplicados aos n-alcanos para todas as estações amostrais nas três regiões estuarinas.

Tabela 1: Índices aplicados aos n-alcanos para os pontos amostrais. ND: valores abaixo do limite de detecção.

Ponto amostral	IPC	RTA	Paq
VIRGÍNIA			
Greens	2.91	6.95	0.10
Shoal 1	ND	ND	ND
Shoal 2	ND	ND	ND
Shoal East	3.70	1.74	0.29
Ilha Hog	31.41	17.13	0.12
Machipongo	ND	ND	ND
Cobb	ND	ND	ND
GEÓRGIA			
Rockdedundy	2.77	4.39	0.27
Ilha de Carr	4.48	4.46	0.47
Riacho Alligator	2.58	7.21	0.42
FLÓRIDA			
TS 1 sed	2.39	4.79	0.33
TS 1 floc	3.67	0.68	0.11
TS 2 sed	4.44	2.65	0.26
TS 2 floc	4.55	4.20	0.15
TS 3 sed	7.61	28.12	0.13
TS 3 floc	6.74	3.51	0.09
TS 6 sed	3.16	17.23	0.18
TS 6 floc	4.12	3.75	0.18
TS 7 sed	3.57	37.47	0.23
TS 7 floc	3.10	2.26	0.26

5.1.2 Ácidos graxos

A Tab. 2 apresenta os valores dos índices IPC e RTA aplicados aos ácidos graxos para os estuários da Geórgia e Flórida. O estuário da Virgínia não foi incluído na tabela pois neste estuário as quantidades de ácidos graxos de cadeia longa ficaram abaixo do limite de detecção.

Tabela 2: Valores dos índices IPC e RTA calculados para os ácidos graxos. ND=concentração abaixo do limite de detecção para os compostos utilizados no cálculo dos índices. Virgínia não foi incluída na tabela, pois as amostras analisadas nessa região estuarina não apresentaram quantidades detectáveis de ácidos graxos de cadeia longa.

Ponto amostral	IPC	RTA
GEÓRGIA		
Rockdedundy	4.51	0.49
Ilha de Carr	5.69	2.30
Riacho Alligator	7.34	9.66
FLÓRIDA		
TS 1 sed	ND	0.03
TS 1 floc	4.24	0.10
TS 2 sed	5.45	0.40
TS 2 floc	ND	0.30
TS 3 sed	ND	0.49
TS 3 floc	3.18	0.18
TS 6 sed	5.84	0.13
TS 6 floc	9.00	0.21
TS 7 sed	5.33	0.15
TS 7 floc	4.64	0.10

5.2 DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS ANALISADOS

5.2.1 n-Alcanos

As concentrações dos n-alcanos para as três regiões estuarinas são mostradas na Fig. 4.

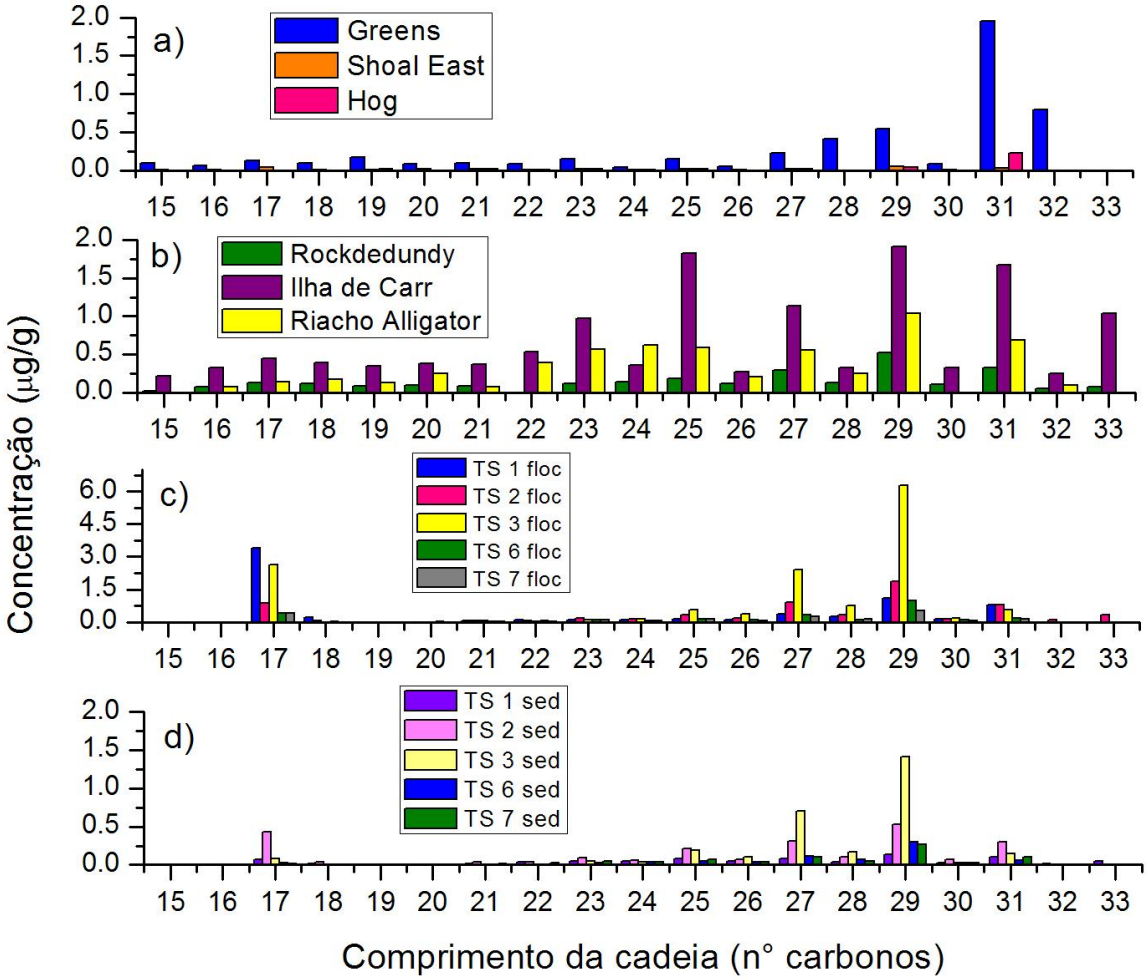

Figura 4: Concentrações dos n-alcanos (saturados e lineares) nas estações dos três estuários. a) Virgínia; b) Geórgia; c) Everglades (material floculento); d) Everglades (sedimento). Observe que o eixo das ordenadas (concentração em µg/g) está apresentado em escalas diferentes.

5.2.1.1 Virgínia

As concentrações de n-alcanos nas estações amostrais estudadas foram relativamente baixas, com exceção da estação Greens, que apresentou distribuição de C_{15} a C_{32}, com picos bastante expressivos para os alcanos de cadeia longa (Fig. 4a). O C_{31} apresentou a maior concentração (1.95 µg/g), seguido do C_{32}, apesar de haver predominância dos compostos com número ímpar de carbonos na totalidade.

5.2.1.2 Geórgia

A distribuição dos n-alcanos para as estações amostradas no estuário da Geórgia (Fig. 4b) abrange desde C_{15} até C_{33}, com predominância de compostos com número ímpar de carbonos. Pode-se agrupar esses alcanos em dois grupos, um de cadeia

curta (C_{15}-C_{19}), e o outro grupo, os alcanos de cadeia longa (C_{21}-C_{33}), com máximo no C_{29} (1.91µg/g).

5.2.1.3 Flórida

Os n-alcanos nas estações amostradas em Everglades, tanto no sedimento (Fig. 4d) quanto no material floculento (Fig. 4c), apresentaram-se distribuídos de forma semelhante diferindo quantitativamente, com valores maiores para o material floculento. Os compostos principais foram o C_{17}; o C_{18} (em alguns pontos); e os compostos de C_{21} a C_{33} (com pico máximo no C_{29} para todos os pontos amostrados), com predominância de compostos com número ímpar de carbonos.

5.2.2 Ácidos graxos

As concentrações dos ácidos graxos saturados para as estações amostrais dos três estuários são mostrados na Fig. 5. Pode-se observar padrões distintos de distribuição para as três regiões.

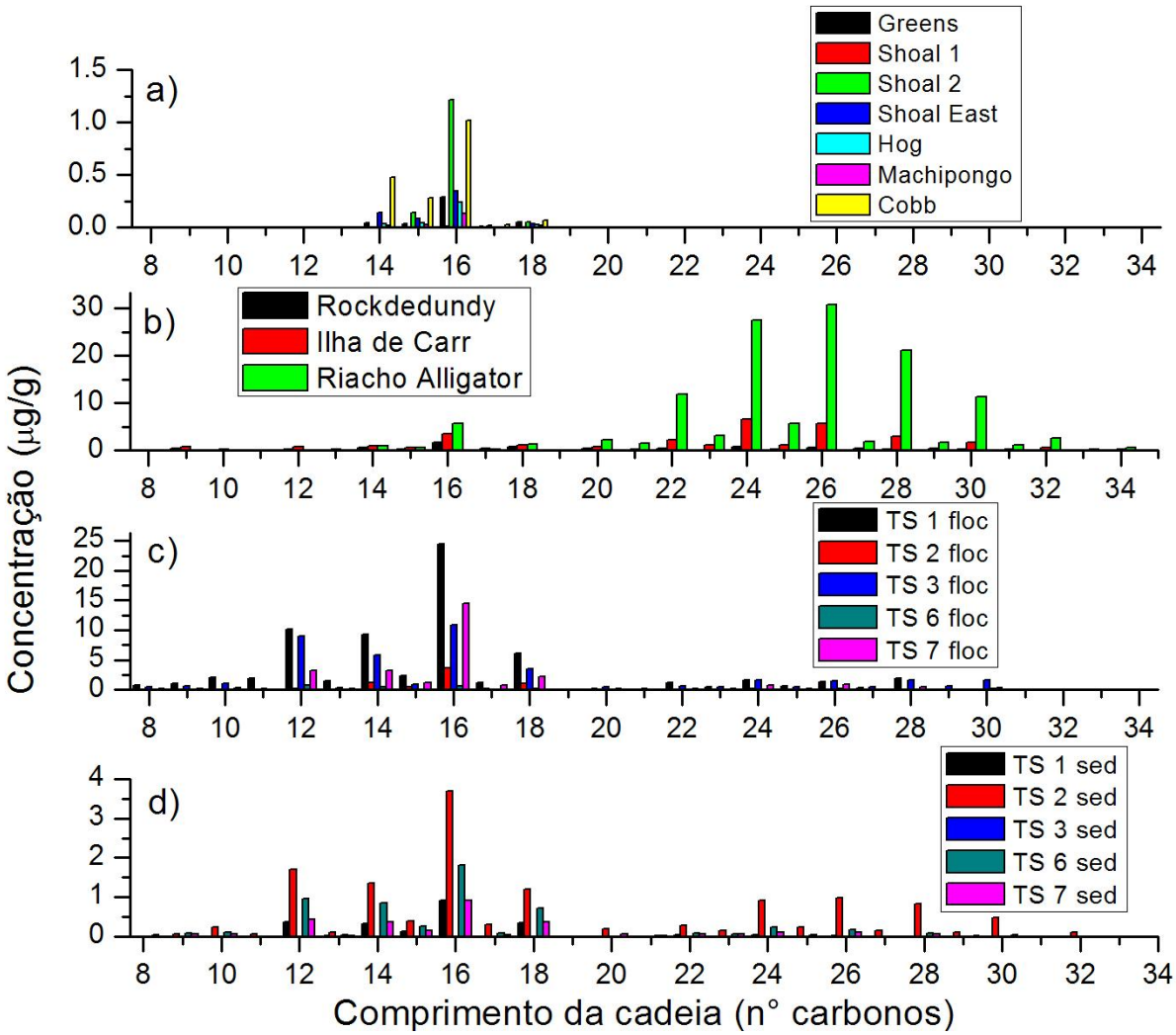

Figura 5: Concentrações dos ácidos graxos saturados para as três regiões estuarinas. a) Virgínia; b) Geórgia; c) Everglades (material floculento); d) Everglades (sedimento). Observe que o eixo das ordenadas (concentração em µg/g) está apresentado em escalas diferentes.

5.2.2.1 Virgínia

Nas estações amostrais da região estuarina da Virgínia observa-se a predominância de ácidos graxos de cadeia curta (C_{14} - C_{18}), uma vez que ácidos de cadeia longa ficaram abaixo do limite de detecção (Fig 5a).

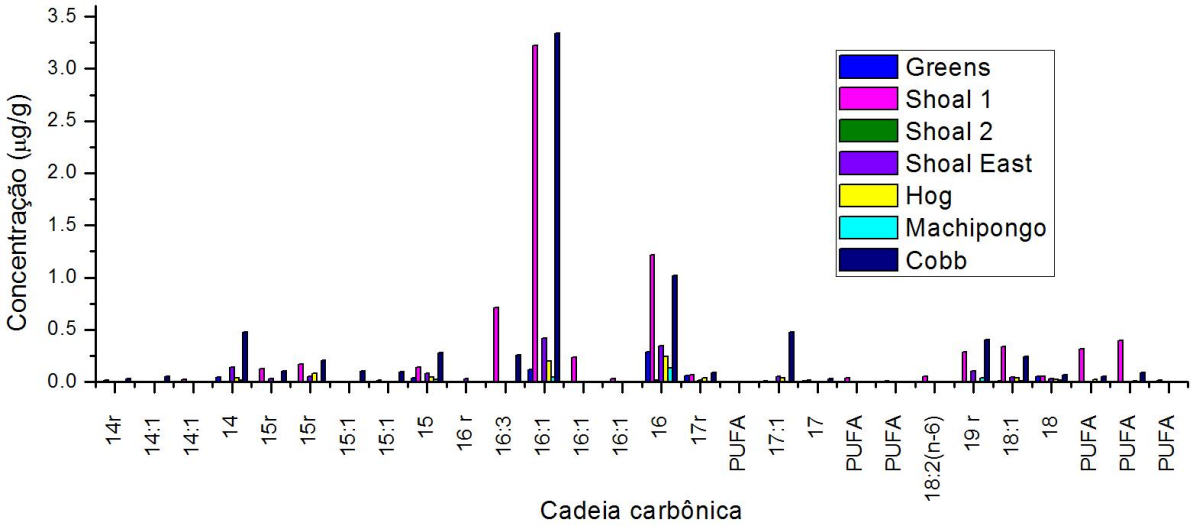

Figura 6: Concentrações dos ácidos graxos para as estações amostrais na Virgínia. PUFA: ácidos graxo poliinsaturado; r: ramificado.

A distribuição dos ácidos graxos de cadeia curta (C_{14}– C_{18}) apresenta ácidos saturados, insaturados, poliinsaturados e ramificados (Fig. 6).

5.2.2.2 Geórgia

É possível identificar uma amplitude de ácidos de cadeia carbônica de C_8 até C_{34}, com predominância dos ácidos de cadeia longa (C_{22} - C_{30}) com número par de carbonos, para todos os pontos amostrados (Fig 5b). As concentrações de cada estação seguiram o mesmo padrão, com o Riacho Alligator apresentando as maiores concentrações (30.78 µg/g no pico máximo), seguido da Ilha de Carr (6.58 µg/g), e Rockdedundy (0.77 µg/g). O C_{24} foi o pico máximo para quase todas as estações amostrais (com exceção do Riacho Alligator que apresentou pico máximo no C_{26})

Outra característica importante é a presença dos ácidos graxos de cadeia curta, com predominância dos ácidos palmítico e esteárico (C_{16} e C_{18}).

5.2.2.3 Flórida

Os padrões de distribuição do material floculento e do sedimento são semelhantes, com amplitude de C_8 a C_{30} para o material floculento e de C_8 a C_{32} para o sedimento. Ambos apresentam o 16:0 como componente maior (24.42 µg/g na estação TS 1 floc e 3.69 µg/g na estação TS 2 sedimento), e predominância de compostos de cadeia

curta (C_{12} - C_{18}) com número par de carbonos, diferem quantitativamente, com valores maiores para o material floculento.

Na Fig. 7 tem-se a distribuição de todos os ácidos graxos: saturados, ramificados, insaturados e poliinsaturados, para o sedimento do estuário da Flórida.

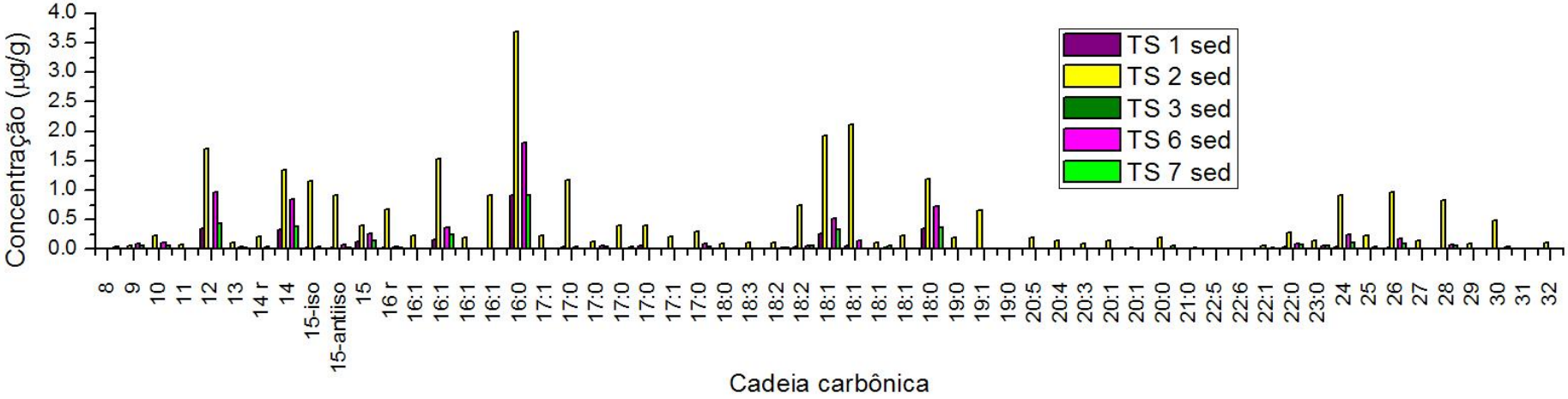

Figura 7: Concentrações dos ácidos graxos no sedimento dos pontos amostrados no estuário da Flórida.

5.3 ESTERÓIS

Para a análise dos esteróis plotou-se um gráfico ternário (Fig. 8), que aloca as concentrações normalizadas dos esteróis C_{27}, C_{28} e C_{29} (predominância de zooplâncton, fitoplâncton e plantas superiores, respectivamente), representadas por um ponto, para cada estação amostral.

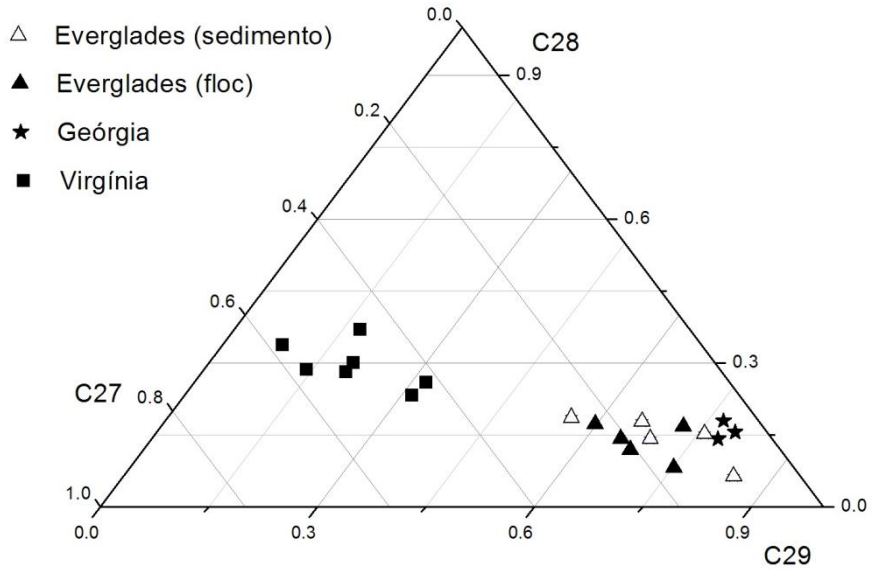

Figura 8: Gráfico ternário para os esteróis. Predominância: C27: zooplâncton; C28: fitoplâncton; C29: plantas superiores.

Os pontos correspondentes ao estuário da Geórgia apresentaram concentrações de C_{29} de 281.58, 1223.21 e 200.59 µg/g, enquanto as concentrações de C_{28} foram 65.43, 237.34 e 36.09 µg/g e de C_{27} 17.66, 67.92 e 19.76 µg/g (para as estações Carr, Alligator e Rockdedundy, respectivamente). Logo, os pontos correspondentes para esse estuário se encontraram mais próximos do vértice C_{29}.

Os pontos referentes ao estuário da Virgínia, por outro, lado ficaram mais próximos do vértice C_{27}, com contribuições significativas dos compostos C_{28} e C_{29} para algumas estações amostrais (e.g. ~26% de C_{28} e 32% de C_{29}, com 41% de C_{27} para o ponto Greens; e ~28.6% de C_{28} e 14.3% de C_{29}, com 57.1% de C_{27} no ponto Machipongo). Enquanto para outras estações os esteróis predominantes foram C_{27} e C_{28} (e.g. ~57.9% de C27, 33.7% de C_{28}, e apenas 8.4% de C_{29} para o ponto Cobb).

Os pontos plotados para as estações amostrais da Flórida (Everglades) ficaram distribuídos mais próximos do vértice do C_{29}. Entretanto alguns apresentaram concentrações significativas de C_{27}, e contribuição de C_{28} (e.g. 55.8% de C29, 25.6% de C_{27} e 18.6% de C_{28} na amostra de sedimento da estação amostral TS 1).

5.4 TERPENÓIDES COMO BIOMARCADORES ESPECÍFICOS

Entre os terpenóides encontrados nas amostras analisadas pode-se fazer referência a um que está presente nas três regiões estudadas, o taraxerol, um triterpenóide encontrado em plantas superiores que foi utilizado por Neto *et al*. (2006) e Jaffé *et al*. (2006) como biomarcador de vegetação de manguezal.

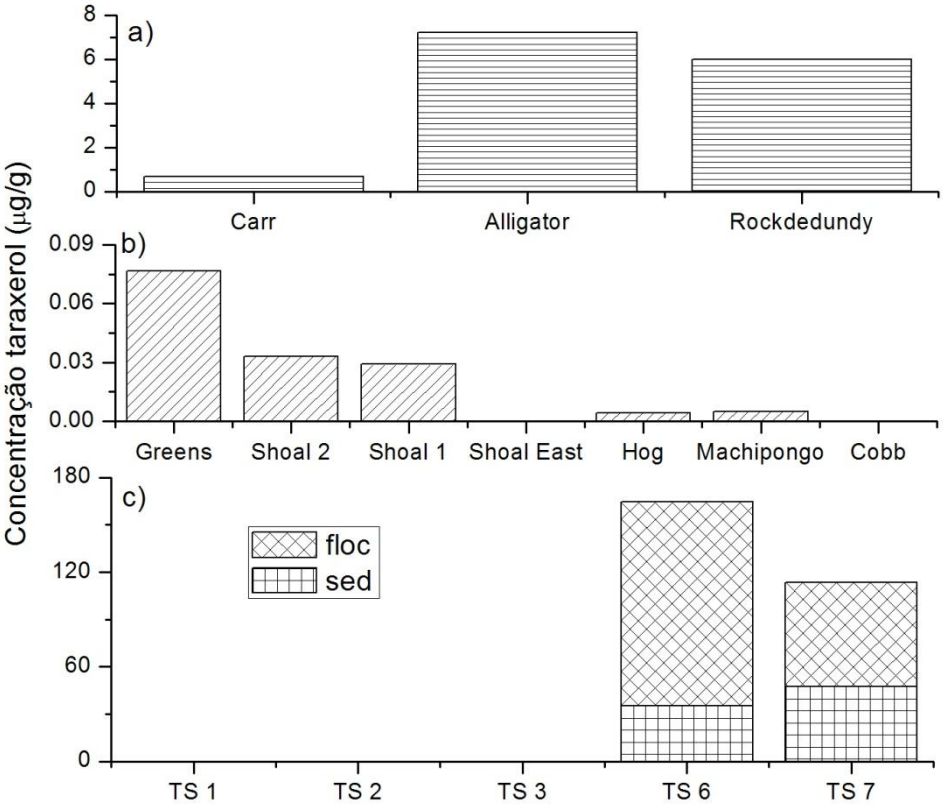

Figura 9: Concentrações do taraxerol (µg/g) ao longo de transectos para as três regiões estuarinas. a) Geórgia; b) Virgínia; c) Flórida.

Na Virgínia as concentrações foram bastante inferiores aos demais estuários; e na Geórgia a concentração também é pequena quando comparada com as da Flórida. Nesta estação esse terpenóide foi encontrado apenas nas estações TS 6 e TS 7, no sedimento e material floculento com concentrações bastante altas. A distribuição é mostrada na Fig. 9 para os três estuários,

O cicloartenol, um dos componentes principais do γ-orizanol, um fitoesterol dimetilesterol encontrado no arroz (*PESTANA, MENDONÇA, ZAMBIAZI, 2008*) será considerado aqui como indicador de MO originária de plantações de arroz. Ele foi encontradas no estuário da Geórgia. A distribuição é mostrada na Fig. 10.

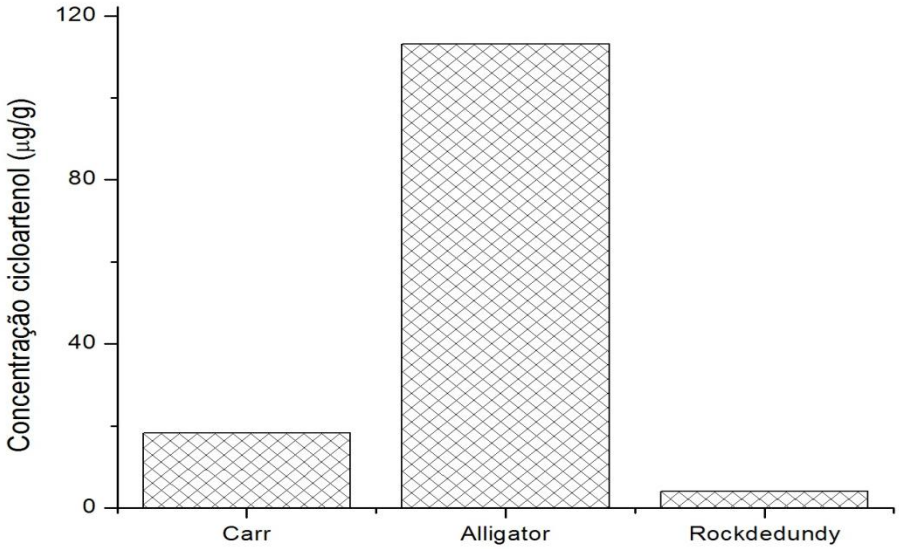

Figura 10: Concentração do cicloartenol ao longo das estações amostrais no estuário da Geórgia.

6 DISCUSSÃO

6.1 ÍNDICES

Biomarcadores específicos são ideais para traçar a origem da MO, entretanto a maior parte dos componentes da biomassa de um ecossistema não são tão específicos e surge a necessidade de aplicação de *proxies* geoquímicos (MEAD *et al*., 2005; VOLKMAN *et al*, 2008).

Os índices IPC para alcanos aplicados às estações amostrais (Virgínia, pontos Greens, Shoal East e Hog; Geórgia; e Flórida; Tab. 1) estão todos dentro do intervalo entre 2 e 40, indício de aporte de plantas superiores. De acordo com os valores calculados do IPC para ácidos graxos, todas as estações amostradas nos estuários da Geórgia e Flórida ficaram entre 2 e 40 (Tab. 2), também indicativo de aporte de plantas superiores.

Os valores de RTA para alcanos (Tab. 1) para todas as estações amostrais dos estuários da Geórgia; Virgínia, pontos Greens, Shoal East e Hog; e Flórida (com exceção da estaçãoTS 1 floc), encontraram-se acima de 1, indicando aporte de origem terrestre.

Entretanto, os valores calculados do índice RTA para ácidos graxos (Tab. 2) no estuário da Geórgia indicaram aporte terrestre nas estações mais a montante do estuário (Carr e Riacho Alligator), e aporte aquático no ponto mais a jusante (Rockdedundy). No estuário da Flórida todos os pontos apresentaram valores menores que 1, indicando aporte aquático.

Os resultados apresentados para esses índices mostraram que eles devem ser utilizados em conjunto para a determinação da origem da MO, uma vez que apresentaram resultados complementares. A utilização dos índices IPC foi útil para inferir que todos os estuários estudados recebem aporte de plantas superiores. Os índices RTA acrescentaram que além do aporte terrestre indicado pelos índices IPC, o ponto mais a jusante na Geórgia (Rockdedundy) e todos os pontos no estuário da Flórida apresentaram aporte aquático. Além do estuário da Virgínia, onde se pode atribuir concentrações abaixo do limite de detecção para alcanos (para quase todas as estações amostradas) e para ácidos graxos de cadeia longa, a aporte

preferencialmente aquático.

Os valores de Paq aplicados aos pontos amostrais no estuário da Geórgia (Tab. 1) indicaram aporte de vegetação emergente e plantas superiores em todos os pontos (Ilha de Carr, Riacho Alligator e Rockdedundy, 0.47, 0.42 e 0.27 respectivamente).

Segundo Schubauer; Hopkinson (1984) o rio Altamaha intersecta uma área de marisma marinho e cria regiões de marisma salobro e de água doce influenciados pela maré; além de possuir áreas florestadas. De acordo com informações disponíveis na página do programa Georgia Coastal Ecosystems LTER-GCE, a Ilha de Carr possui marisma de água doce e uma parte da ilha é densamente florestada; no Riacho Alliagator encontra-se marisma salobro, e na ilha Rockdedundy encontra-se marisma salgado.

Não foram detectados ácidos graxos insaturados 18:2 e 18:3, abundantes nos marisma salgados e plantas terrestres, logo pode-se supor que a MO derivada dessa vegetação é preferencialmente degradada. Entretanto a concentração do ácido graxo saturado C24 foi a mais alta para quase todas as estações amostrais, assim como a presença do pico máximo no C29 para os alcanos, que podem ser atribuídos ao aporte de marisma salgado e plantas terrestres. A partir da onde se pode deduzir que os ácidos poliinsaturados são preferencialmente degradados. A diferenciação entre plantas terrestres e marisma poderia ser feita com o uso de carbono isotópico, entretanto não é abordada neste trabalho.

Os valores de Paq para Virgínia (Tab. 1) se enquadram melhor no intervalo característico de aporte de macrófitas emersas e plantas superiores. Segundo Lawson *et al*. (2007) grande parte da lagoa é dominada pelo marisma *Spartina alterniflora*, tanto no continente como nas ilhas barreiras. Já o aporte continental não parece ser muito grande, pois a região apresenta deficiência no aporte de rios.

A aplicação do índice Paq para as amostras de sedimento do Everglades (Tab. 1) mostraram que todos os pontos estão no intervalo de vegetação emergente e plantas terrestres (0.13-0.33), sendo que os pontos TS 6 e TS 7 apresentam dominância de aporte de manguezal (0.18 e 0.23 respectivamente).

Os valores do índice para o material floculento se encontraram no intervalo entre

0.09 e 0.26, que são melhor representados por aporte de vegetação emergente e plantas terrestres.

6.2 DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS ANALISADOS

6.2.1 Geórgia

A concentração dos ácidos graxos no estuário da Geórgia (valor máximo de 30.78 µg/g) se mostrou muito maior que nos outros estuário (valores máximos de 1.21 e 3.69 µg/g para Virgínia e sedimento de Everglades, respectivamente), inclusive maior que nas amostras de material floculento do estuário da Flórida (valor máximo de 24.42 µg/g). Uma das razões pode ser a elevada produtividade associada a este ecossistema, 600 a 700 $gC/m^2\,ano$, principalmente nos períodos de baixa descarga (Verity *et al*., 2003), como é o caso nesse estudo. Uma outra razão que explicaria as altas concentrações seria a proximidade da fonte, entretanto não foi detectado indicador de presença de MO recentemente depositada, mostrando que o estuário é muito influenciado pelo aporte algal devido à presença abundante dos ácidos de cadeia curta, com abundância de ácidos monoinsaturados (ver Anexo).

A distribuição dos n-alcanos de cadeia longa no estuário da Geórgia é típica de sedimentos que recebem aporte de plantas superiores aquáticas e terrestres (de LEEUW *et al*., 1995; BIANCHI, 2007). E os hidrocarbonetos de cadeia curta indicam aporte algal (BOURBONNIERE; MEYER, 1996).

Entretanto, a identificação das fontes não deve se basear apenas na relação entre as massas dos n-alcanos de cadeia curta e longa, pois a MO proveniente das plantas terrestres contem proporções maiores de hidrocarbonetos que a advinda das algas, e pode favorecer uma interpretação tendenciosa para o aporte terrestre (MEYERS; ISHIWATARY, 1993), o que sugere que a análise é qualitativa e não quantitativa.

A distribuição dos ácidos graxos apresentada para o estuário da Geórgia (Fig. 5a) é comum em sedimentos e uma das razões da predominância desses ácidos de cadeia longa é devido à maior resistência à degradação em comparação com os ácidos de cadeia curta (VOLKMAN *et al.*, 1998). Pode-se atribuir a presença desses

compostos ao aporte de ceras de plantas superiores (VOLKMAN *et al.*, 1998; DAI; SUN; 2007).

É importante colocar que quando as concentrações são corrigidas para a porcentagem de carbono orgânico, o padrão observado não se altera. A porcentagem de carbono orgânico do ponto amostrado no Riacho Alligator (13) e Ilha de Carr (12) são maiores do que na ilha Rockdedundy (6). Os dois primeiros, que apresentam as maiores concentrações de ácidos, apresentam granulometria do sedimento < 63 µm (silte e argila; DAÍ; SUN, 2007), tamanhos mais propícios para o armazenamento de MO.

6.2.2 Virgínia

A distribuição dos n-alcanos no ponto Greens (Fig. 4a) indica aporte de plantas superiores devido à predominância dos hidrocarbonetos de cadeia longa C_{23} - C_{33}. Observa-se também que a presença de picos de C_{15} a C_{21} indica aporte marinho (Jaffé *et al*., 2006). Entretanto os n-alcanos de cadeia curta apresentaram valores baixos. No ponto Hog foi possível identificar os n-alcanos C_{29} e C_{31} em quantidades pequenas e os demais (C_{19} - C_{31} ímpares) apresentaram quantidades muito baixas, assim como para o ponto Shoal East, onde foram detectadas quantidades muito baixas de C_{15}a C_{31}. Os demais pontos analisados apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção.

Uma das razões para as baixas concentrações de n-alcanos no sedimento superficial é que eles são altamente degradados, como sugere Jaffé *et al*. (2006) que também encontrou baixas concentrações desses hidrocarbonetos ao longo do rio Harney, em Everglades (Flórida).

A presença do ácido palmítico com concentrações bem superiores aos demais ácidos saturados e presença do ácido esteárico no estuário da Virgínia não especifica sua origem. Volkman *et al*. (2008) analisaram o conteúdo de ácidos graxos de capim marinho e encontraram 16:0 como componente maior; esse composto também é o mais abundante nas diatomáceas. Na baia o capim marinho foi extinto desde a década de 1930 (TYLER, McGLATHERY, ANDERSON, 2001), entretanto, começou a recolonizar o ambiente (THOMSEN, McGLATHERY, 2006 *apud* McGLATHERY *et al*., 2001). Harvey (1994) também encontrou o C_{16} como

composto mais abundante no talude da Carolina do Norte (EUA), além de quantidades significativas de C_{18}, e afirma que padrão semelhante pode ser observado em regiões costeiras.

A presença do 16:1 com concentrações relativamente grandes (Fig. 6) comparada com os demais compostos pode indicar que diatomáceas (VOLKMAN *et al*., 2008), cianobactérias (SCHNEIDES *et al*. ,1970) e bactérias (VOLKMAN *et al*., 2008) são importantes fontes de MO para essa baia. O 14:0, presente principalmente no ponto Machipongo pode ter sua fonte atribuída a diatomáceas (ARZAYUS; CANUEL, 2005). A presença de PUFAs nas amostras analisadas indica MO recentemente depositada, uma vez que são encontrados em células vivas (VOLKMAN *et al*., 2008). Tyler, McGlathery, Anderson (2001) citam as microalgas bentônicas como importantes produtores primários, enquanto a produção fitoplanctônica é pequena durante todo o ano na baia. Dessa forma estes lipídeos provavelmente são originados das microalgas bentônicas. Volkman *et al*. (2008) comentam acerca da diferenciação entre origem da MO do fitoplâncton ou microfitobentos (microalgas e cianobactérias), entretanto não é possível fazer essa distinção nesse estudo.

A presença dos ramificados, principalmente 15:0 e 17:0 indica atividade bacteriana (ARZAYUS; CANUEL, 2005; VOLKMAN *et al*., 2008). As macroalgas, citadas por Tyler, McGlathery, Anderson (2001) como produtoras primárias dominantes, não apresentaram compostos característicos que as identifique (e.g. Cmáximo em 21 e 23 na distribição dos alcanos, FICKEN *et al*., 2000), e dessa forma pode-se supor que são rapidamente remineralizadas. O pico máximo na distribuição dos n-alcanos observado para este estuário foi o C_{31}. Cranwell (1973) afirma que as folhas de gramíneas terrestres (plantas não-superiores) apresentam cadeias carbônicas maiores que as das plantas superiores. O pico poderia então ser atribuído ao aporte do escoamento superficial do continente.

6.2.3 Flórida

As estações amostradas apresentaram distribuição de n-alcanos característica de aporte de plantas superiores (predominância de compostos de cadeia longa; de LEEUW *et al*., 1995; BIANCHI, 2007) com alguma contribuição de aporte algal. O pico máximo no C_{29} para todas as estações amostrais mostra a influência do aporte

da vegetação emergente (*Cladium jamaicense* e *Eleocharis cellulosa*) nas estações TS 1, TS 2 e TS 3 e nas estações TS 6 e TS 7 soma-se a influência do mangue; e de capim marinho (e.g. *Thalassia testudinum*) devido à maior influência marinha nas épocas secas nesse pontos

As concentrações das amostras de material floculento são naturalmente maiores que a do sedimento, uma vez que em Everglades são formados por detritos de plantas superiores, perifíton, carbonatos, e remanescentes de organismos aquáticos NETO *et al*. (2006).

Da mesma forma que para o estuário da Virgínia, a presença de PUFAs (e.g. 20:5, 20:4 e 20:3) nas amostras analisadas na Flórida (Fig. 7) indica MO recentemente depositada (VOLKMAN *et al*., 2008) e a presença dos ácidos ramificados 15:0 e 17:0 indica atividade bacteriana (ARZAYUS; CANUEL, 2005; VOLKMAN *et al*., 2008).

A partir do conhecimento de que o fitoplâncton contem abundante concentração de C_{28} (embora possua também C_{27} e C_{29}, e as diatomáceas possuam concentrações equivalentes de C_{27}, C_{28} e C_{29}); de que o zooplâncton possui primariamente colesterol (um C_{27}) e que as plantas superiores possuem principalmente esteróis C_{29} (β-sitosterol [24β-etilcolest -5-en-3β-ol] e estigmasterol (24β-metilcolest -5,22E-dien-3β-ol) apesar de possuir frequentemente o C_{28}campesterol [24β-metilcolest -5-en-3β-ol]), plotou-se o gráfico ternário que distribui as fontes em três membros extremos (Fig. 8) e pode indicar aportes de oceano aberto, lacustre e terrestre e/ou zooplâncton, fitoplâncton e plantas superiores, respectivamente (KILLOPS; KILLOPS, 2005; Huang; Meinschein,1976).

Decidiu-se plotar este gráfico apesar das críticas que sofre (e.g. Volkman *et al*., 1988, para as amostras estudas por estes autores os pontos ficam inseridos em locais inesperados no gráfico). Crawell (1982) comenta, por outro lado, que esse gráfico pode ser utilizado quando a variedade de compostos C_{27}, C_{28} e C_{29} não é muito grande, situação verificada neste estudo.

A análise do gráfico ternário plotado para os esteróis indica que as amostras da Virgínia apresentaram distribuição bastante distinta em relação aos outros dois estuários. Os pontos amostrais estão numa região onde se pode inferir aporte preferencialmente fitoplanctônico e de zooplâncton. Como Tyler, McGlathery,

Anderson (2001) afirmam que a produtividade fitoplanctônica é pequena durante todo o ano e as microalgas bentônicas são produtores primários importantes (como já comentado anteriormente), atribui-se estes lipídeos às microalgas bentônicas. Pode-se também inferir que a MO da baia é influenciada por aporte proveniente do oceano, mas também recebe material típico de ambientes lacustres; com influência de aporte de plantas superior bastante reduzido.

As estações no estuário da Geórgia apresentaram composição bastante similar, uma vez que os pontos encontram-se bem próximos, na região do gráfico relativa a plantas superiores, o que pode indicar principalmente aporte terrestre.

A maior parte dos pontos amostrados no estuário da Flórida estão distribuídos numa região do gráfico que indica aporte preferencial de plantas superiores, e os pontos que estão localizados mais próximos ao centro indicam aporte de fonte mista, típico de regiões estuarinas.

Na Geórgia o triterpenóide taraxerol foi encontrado em concentrações significativas (Fig. 9). Nesse estuário não foi reportada presença de manguezal, entretanto esse composto, além do mangue, também é encontrado em outras plantas (e.g. *Myrica cerifera*, PAUL; SUBBA RAO; KAPADIA,1974; *Taraxacum officinale*, DUNSTAN; HUGHES; SMITHSON, 1947; *Sebastiania adenophora*, MACÍAS-RUBALCAVA; HERNÁNDEZ-BAUTISTA; JIMÉNEZ-ESTRADA; CRUZ-ORTEGA; ANAYA, 2007), e pode ser utilizado com indicador de plantas superiores terrestres.

Daí, Sun (2007) observaram que as concentrações são mais conservativas no baixo período de descarga do rio, pois nesse período o estuário está bem misturado, provocado pela interação entre a descarga do rio e a entrada da maré dentro do estuário. Deduz-se que a maior fonte do taraxerol são as plantas superiores terrestres localizadas na porções emersas. Foi reportada uma área florestada na Ilha de Carr, entretanto foi detectada concentração baixa nessa estação quando comparada com os pontos à jusante, indicando que esse composto é carreado e deposita-se principalmente no Riacho Alligator.

Na Virgínia observa-se um decréscimo da concentração ao longo de um transecto do continente em direção ao oceano. O que indica que a região do continente é a origem desse composto para a baia, e que apresenta comportamento conservativo.

Nas estações amostrais na Flórida, o taraxerol foi encontrado nos pontos TS 6 e TS 7, no sedimento e no material floculento. Esses pontos estão inseridos numa região estuarina composta por vegetação de manguezal, uma vez que a maré não exerce grande influencia na Baia da Florida, apenas o ponto 7 (e o ponto 6 no período de baixa descarga) é influenciado pelas águas da Baia (NETO *et al*., 2006). Os pontos à montante (TS 1, TS 2 e TS 3) são dominados por marisma de água doce. Dessa forma, neste ambiente o taraxerol pode ser utilizado com biomarcador específico da vegetação de manguezal.

No estuário da Geórgia o terpenóide cicloartenol foi relacionado às plantações de arroz, localizadas na Ilha de Carr. Entretanto esse composto influencia mais a região da estação amostral Riacho Alligator, onde foram encontradas as maiores concentrações do cicloartenol (Fig. 11). Ocorre um decréscimo em direção à jusante. O mesmo padrão é observado para o taraxerol. Mostrando que a estação do Riacho Alligator possui facilidade em acumular MO, provavelmente devido à granulometria do sedimento e a condições hidrodinâmicas favoráveis.

7 CONCLUSÃO

O estudo auxiliou no entendimento da complexidade de fontes de MO em regiões estuarinas, uma vez que mostrou que os três ecossistemas estudados apresentaram composições predominantes distintas de MO.

Essa distinção deve ser atribuída não apenas às fontes predominantes, mas também aos processos de preservação e degradação, uma vez que se não forem incluídos podem mascarar as reais contribuições de determinados compostos. Deixando claro que esse estudo é de caráter qualitativo.

De forma simplificada, as principais diferenças entre os três ambientes são que o estuário da Geórgia mostrou grande influência de aporte de plantas superiores, incluindo marisma e plantas terrestres, principalmente nos pontos mais a montante, apesar da contribuição algal ser bastante expressiva.

Na Baia de Hog, por outro lado, verificou-se menor contribuição de aporte de plantas superiores (vegetação terrestre e de marismas); com MO predominantemente aquática.

No estuário da Flórida foi possível verificar aporte das variadas fontes, com predominância do marisma de água doce e do mangue nos pontos onde são predominantes, indicando que a MO nesse estuário é influenciados principalmente pela fonte localizada na estação, mostrando que a proximidade da fonte é muito importante.

Os ecossistemas analisados são muito complexos com relação à variedade de fontes de MO, logo os índices devem ser utilizados com cautela, para que não restrinjam a análise a apenas dois membros-extremos

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBAIGÉS, J., ALBAGA, J, GRIMALT, J. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. **Organic Geochemistry** vol. 6, pp 223-236, 1984.

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**, vol. 69, 455-464, 2005

BIANCHI, Thomas B. **Biogeochemistry of estuaries**. Oxford University Press, 2007.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid record of historical changes in the watersheds and producties of Lake Ontario and Erie. **Limnol Oceanogr** 41: 352-359, 1996.

CARNUEL E. A., MARTENS C. S. Seasonal variations in the sources and alterations of organic matter associated with recently-deposited sediments. **Organic Geochemistry** 20, n 5, pp 563-577, 1993.

CHRISTIE, W. W. **Lipid analysis**. New York, Pergamon. 1982.

CRANWELL, P. A. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. **Fresh-water Biology** 3, 259-265, 1973.

CRAWELL, P. A. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. **Progress in lipid research** vol 21: 4, p. 271-308, 1982.

DAI, J., SUN, M.-Y. Organic matter sources and their use by bacteria in the sediments of Altamaha estuary during high and low discharge periods. **Organic Geochemistry** 38, p. 1-15, 2007.

DALRYMPLE R. W., ZAITLIN B. A., BOYD R. Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphic implications. **Journal of Sedimentary Petrology**, vol 32, n 6, p 1130-1146, 1992.

de LEEUWS J. W., FREWIN N. L., Van BERGEN P.F., SINNINGHE DAMSTÉ J. S., COLLINSON M. E. Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in the marine realm. **Geology Society**, London, Special Publications 83: 43-71, 1995.

DITTMAR, T., LARA, R.J., KATTNER, G. River or mangrove? Tracing major organic

matter source in tropical Brazilian coastal waters. **Marine Chemistry** 73 (2001) 253-271.

DUNSTAN W., J G;. HUGHES, K.; SMITHSON, N. L. A New Source of Taraxerol. **Nature** 160, 577,1947.

DYER K. R. Sediment transport processes in estuaries. In Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. **Developments in Sedimentology**. Edited by G. M. E. Perillo, Elsevier Science B. V., 1995.

FICKEN K. J.; LI, B.; SWAIN, D. L., EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry** 31: 745-749.

Georgia Coastal Ecosystems LTER-GCE. Disponível em: <http://Iternet.edu/sites/gce>. Acesso em: <20 de Abr 2009>.

GUCKERT, J.B., ANTWORTH, C.P., NICHOLS, P.D. and WHITE,D.C. Phospholipid, ester-linked fatty-acid profiles as reproducible assays for changes in prokaryotic community structure of estuarine sediments. **FEMS Microbial Ecology** 31, 147-158, 1985.

HARVEY H. R. Fatty acids and sterols as source markers of organic matter in sediments of the North Carolina continental slope. **Dee-Sea Research II**, vol. 41, n 4-6, pp 783-796, 1994.

HEDGES, CLARK, COWIE. Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. **Limnology and Oceanography**, 33(5), p. 1116-1136, 1988.

HEDGES, J.I., KEIL, R.G., BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Organic Geochemistry** vol. 27, n° 5/6, p. 195-212, 1997.

HIGINBOTHAM, C. B., ALBER,M., CHALMERS, A. G., Analysis of tidal marsh vegetation in two Georgia estuaries using aerial photography and GIS. **Estuaries** vol. 27, n°4, p. 670-683, 2004.

HUANG, W.-Y.; MEINSCHEIN, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochim Cosmochim** 43. 739-745 (1979)

JAFFÉ, R., MEAD, R., HERNANDZ, M. E., PERALBA, M. C., DIGUIDA, O. A., Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. **Organic Geochemistry**, 32,507 – 526, 2001.

JAFFÉ, 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** 64: 1870-1884, 2006.

KILLOPS, Steve D. & KILLOPS Vanessa J. **Introduction to Organic Geochemistry**, 2° ed. Blackwell Publishing, 2005.

LANÇAS F. M., McNAIR H. M. Cromatografia em fase gasosa. **Química Nova**, Janeiro, 1993.

LAWSON S. Sediment suspension as a control of light availability in a coastal lagoon. Dissertation, University of Virginia, Charlottesville, 115 pp, 2003.

LAWSON S. E., WILBERG P. L., McGLATHERY K. J., FUGATE D. C. Wind-driven sediment suspension controls light availability in a shallow coastal lagoon. **Estuaries and Coasts** vol. 30, n. 1, p. 102-112, 2007.

LIBES, S. M. **An introduction to marine biogeochemistry**. Ed Wiley, 1992.

LTER. Disponível em: < http://www.lternet.edu/>. Acesso em: <30 de Mar de 2009>.

MACÍAS-RUBALCAVA, M. L.; HERNÁNDEZ-BAUTISTA,B. E.; JIMÉNEZ-ESTRADA, M.; CRUZ-ORTEGA, R.; ANAYA, A. L. Pentacyclic Triterpenes with Selective Bioactivity from Sebastiania adenophora Leaves, Euphorbiaceae. **Journal of Chemical Ecology** Volume 33, 2007.

MAYER Lawrence M. Organic Matter at the sediment – Water interface. Roger E. Summons In **Organic Geochemistry** - Principles and Applications, Edited by Michael H. Engel and Stephen A. Mack, Plenum Press, 1993.

McGLATHERY, K.; ANDERSON, I.; TYLER, C. Magnitude and variability of benthic and pelagic metabolism ina temperate coastal lagoon. **Marine Ecology Progress Series**. 216, 1-15, 2001.

MEAD R., XU Y., CHONG J., JAFFÉ R. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of n-alkanes. **Organic Geochemistry** 36 (2005) 363-370

MEDEIROS, P.M.; SIMONEIT, B.R.T. Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research. **Journal Sep Sci**. 2007, 30, 1516 – 1536.

MEDEIROS, P.M., SIMONEIT, B.R.T. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. **Organic Geochemistry** 39 (2008) 52 -74.

MEZIANE T, TSUCHIYA M. Organic matter in a subtropical mangrove-estuary subjected to wastewater discharge: origin and utilization by two macrozoobenthic species. **Journal of Sea Research** 47, 1-11, 2002.

MIRANDA, Luiz Bruner de, CASTRO, Belmiro Mendes, KJERFVE, Björn. **Princípios de Ocanografia Física de Estuários.** Ed. Edusp, São Paulo, 2002.

MORRIS R. J. CULKIN F. Marine Lipids. **Oceanography Marine Biology Ann Rev**. 15, 73-102, 1977.

NETO, R. R.; MEAD, R. N.; LOUDA, W.; JAFFÉ, R. Organic biogeochemistry of detrital flocculent material (floc) in a subtropical, coastal wetland. **Biogeochemistry**, 77: 283-304, 2006.

OERTEL, G. F. Hypsographyc, hydro-hypsographic and hydrological analysis of coastal bay environments, Great Machipongo Bay, Virginia. **Journal Coast. Res**. 17, 775-783, 2001.

PAUL, B. D.; SUBBA RAO G.; GOVIND J. KAPADIA Isolation of myricadiol, myricitrin, taraxerol, and taraxerone from Myrica cerifera L. root bark **Journal of Pharmaceutical Sciences** Volume 63, Issue 6 , Pages958 – 959. 1974

PESTANA, V.; MENDONÇA, C.; ZAMBIAZI, R.. FARELO DE ARROZ: CARACTERÍSTICAS, BENEFÍCIOS À SAÚDE E APLICAÇÕES. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, América do Sul, 26 17 07 2008.

PETERS, K.E. ; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide**. I. Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Ed. Cambridge, 2ª ed., 2005.

RIELEY, G., R.J. COLLIER; D.M. JONES, & G. EGLINTON. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. **Org. Geochem**. 17(6):901-912, 1991.

SCHLÜNZ B., SCHNEIDER R. R. Transport of terestrialorganic arbon to the oceans by rivers: re-estimating flux- and burial rates. **Int Journal Earth Sciences** (2000) 88:599-606.

SCHNEIDER, H., GELPI, E., BENNETT E. O., ORÓ, J. Fatty acids of geochemical significance in microscopic algae. **Phytochemistry**, vol 9 p. 613-617, 1970.

SCHUBAUER J. P.,HOPKINSON C. S. Above- and belowground emergent macrophyte production and turnover in a coastal marsh ecosystem, Georgia. **Limnology and Oceanography** 29, 1052-1065, 1984.

SHELDON, J. E., ALBER, M. Simulating material movement through the lower Altamaha river estuary using a 1-D Box model. **Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference,** 2003.

SIMONEIT Bernad R T. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidation. **Mass spectrometry reviews** 24(5):719-65. 2005.

SUMMONS Roger E. Biogeochemical cycles - A Review of organic matter formation, preservation, and composition. in **Organic Geochemistry** - Principles and Applications, Edited by Michael H. Engel and Stephen A. Mack, Plenum Press, 1993.

SUTULA, M. A.; PEREZ, B. C.; REYES, E.; CHILDERS, D. L.; DAVIS, S.; DAY Jr., J. W.; RUDNICK, D.; SKLAR, F. Factors affecting spatial and temporal variability in material exchange between the Southern Everglades wetland and Florida Bay (USA). **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 57, 757-781, 2003.

ten HAVEN, H.L., ROHMER, M., RULLKÖTTER, J., BISSERET, P., Tethrahymanol, the most likely precursor to gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 53, 3073-3079, 1989.

The nature conservancy. Disponível em <http://www.nature.org/> Acesso em:< em 23 de maio 2009>.

THOMSEN, M. S., McGLATHERY, K. Effects of accumulations of sediments and drift algae on recruitment of sessile organisms associated with oyster reefs. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology** 382 p. 22-34, 2006.

TYLER A. C., McGLATHERY, K. J., ANDERSON, I.C. Macroalgae mediation of dissolved organic nitrogen fluxes in a temperate coastal lagoon. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 53, 155-168, 2001.

VERITY, P. G., YODER, J. A., BISHOP, S. S., NELSON, J. R., CRAVEN, D. B., BLANTON, J. O., ROBERTSON, C. Y., TRONZO, C. R., Composition, productivity and nutrient chemistry of a coastal ocean planktonic food-web. **Continemtal Shelf Researsh** 13, 741-776, 1993.

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

VOLKMAN, J.K., BARRET, S.M., BLACKBURN, S.I. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C29 sterols, C22-C28 n-alkyl diols in freshwater environments. **Organic Geochemistry** 30, 307-318. 1999.

VOLKMAN, J. K., REVILL, A. T., HOLDSWORTH, D. G., FREDERICKS, D. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and

stable isotopes. **Organic Geochemistry** 39: 689-710, 2008.

VOLKMAN, J.K., JOHNS, R.B., GILLIAN, F.T. PERRY, G.J. and BAVOR, H.J.Jr. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 44, 1133-1143, 1980.

WANG, J. D.; VANDEKREEKE, J.; KRISHNAN, N.; SMITH, D. Wind and tide response in Florida Bay. **Bulletin of Marine Science** 54(3), 579-601, 1994.

XU, Yunping; MEAD, Ralph N.; JAFFÉ Rudolf. A molecular marker-based assessment of sedimentary organic matter sources and distributions in Florida Bay **Hydrobiologia** 2006, vol. 569 pp. 179-192

ANEXO

Tabela: Concentrações (µg/g) de todos os compostos encontrados no trabalho.

Estado	**Georgia**					**Virgínia**					**Flórida**				
Ponto amostral	GCE7	GCE 8	GCE 9	G	S1	S2	S E	H	M	C	TS 1 sed/floc	TS 2 sed/floc	TS 3 sed/floc	TS 6 sed/floc	TS 7 sed/floc
n-alcanos															
15	0.22	ND	0.02	0.08	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
16	0.33	0.07	0.07	0.06	ND	ND	0.004	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
17	0.44	0.14	0.13	0.12	ND	ND	0.03	ND	ND	ND	0.07/3.39	0.43/0.86	0.08/2.64	0.03/0.40	0.01/0.41
18	0.39	0.18	0.11	0.09	ND	ND	0.009	ND	ND	ND	0.01/0.21	0.04/0.07	ND/ND	ND/0.03	ND/ND
19	0.35	0.13	0.08	0.17	ND	ND	0.01	0.01	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
20	0.38	0.25	0.10	0.08	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/0.05	ND/ND
21	0.37	0.07	0.08	0.09	ND	ND	0.02	0.01	ND	ND	0.02/0.08	0.04/0.06	ND/0.08	ND/0.04	0.02/0.04
22	0.53	0.39	ND	0.08	ND	ND	0.008	0.01	ND	ND	0.03/0.10	0.04/0.07	ND/0.05	ND/0.06	0.02/0.05
23	0.97	0.56	0.12	0.14	ND	ND	0.01	0.02	ND	ND	0.05/0.12	0.09/0.18	0.05/0.11	0.03/0.11	0.05/0.10
24	0.36	0.62	0.14	0.04	ND	ND	0.006	0.004	ND	ND	0.05/0.12	0.06/0.14	0.04/0.13	0.04/0.09	0.04/0.08
25	1.82	0.59	0.18	0.14	ND	ND	0.01	0.01	ND	ND	0.08/0.14	0.21/0.33	0.19/0.57	0.05/0.16	0.07/0.14
26	0.27	0.21	0.12	0.05	ND	ND	0.008	ND	ND	ND	0.05/0.12	0.06/0.17	0.10/0.37	0.04/0.10	0.04/0.08
27	1.14	0.55	0.29	0.22	ND	ND	0.01	0.02	ND	ND	0.08/0.39	0.31/0.93	0.71/2.42	0.11/0.35	0.11/0.25
28	0.33	0.25	0.13	0.41	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04/0.25	0.10/0.35	0.17/0.75	0.07/0.12	0.05/0.14
29	1.91	1.04	0.52	0.53	ND	ND	0.04	0.04	ND	ND	0.14/1.12	0.53/1.89	1.42/6.27	0.29/0.99	0.27/0.53
30	0.33	ND	0.11	0.08	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	0.02/0.17	0.07/0.16	0.03/0.20	0.03/0.09	0.02/0.06
31	1.67	0.68	0.33	1.95	ND	ND	0.02	0.22	ND	ND	0.11/0.81	0.29/0.79	0.14/0.58	0.06/0.18	0.10/0.14
32	0.25	0.10	0.05	0.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02/ND	ND/0.09	ND/ND	ND/ND	ND/ND
33	1.04	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04/ND	ND/0.33	ND/ND	ND/ND	ND/ND
Ácidos graxos															
saturados															
8	0.10	0.06	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	0.8438/ND	ND/0.54	ND/ND	0.03/0.20
9	0.47	0.73	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.00	1.0065/ND	0.05/0.62	ND/0.06	0.05/0.15
10	0.13	0.32	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/2.07	2.0701/ND	0.23/1.04	ND/0.06	0.05/0.39
11	0.04	0.16	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.86	1.86/ND	0.07/0.13	ND/ND	ND/0.04
12	0.31	0.75	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.36/10.1	10.12/0.16	1.70/8.92	0.16/0.74	0.43/3.23
13	0.06	0.18	0.00	0.05	ND	0.00	0.14	0.04	0.02	0.48	0.01/1.49	1.49/0.02	0.10/0.29	0.02/ND	0.01/0.17
14	0.63	0.92	0.96	0.04	ND	0.14	0.08	0.05	0.03	0.28	0.33/9.22	9.2/1.25	1.35/5.86	1.25/0.45	0.37/3.22
15	0.22	0.58	0.63	0.29	0.01	1.22	0.35	0.24	0.13	1.02	0.12/2.30	2.30/0.55	0.39/0.98	0.55/0.08	0.14/1.27
16	1.75	3.59	5.74	0.01	ND	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.92/24.4	24.4/3.58	3.69/10.8	3.58/0.64	0.92/14.4
17	0.15	0.36	0.26	0.05	ND	0.06	0.04	0.03	0.02	0.07	ND/1.22	1.22/0.18	0.3/ND	0.18/0.04	0.04/0.82
18	0.76	1.10	1.26	0.05	ND	0.00	0.14	0.04	0.02	0.48	0.35/6.10	6.10/1.02	1.19/3.48	1.02/0.24	0.35/2.23

Estado	Geórgia			Virgínia							Flórida				
Ponto amostral				G	S1	S2	S E	H	M	C	TS 1	TS 1	TS 3	TS 6	TS 7
	GCE7	GCE8	GCE9								sed/floc	sed/floc	sed/floc	sed/floc	sed/floc
19	0.03	0.10	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
20	0.39	0.77	2.31	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/0.13	0.13/0.11	0.20/0.54	0.119/ND	0.05/0.21
21	0.06	0.23	1.56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/0.17	ND/ND	0.01/0.03
22	0.41	2.30	11.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04/1.17	1.17/0.11	0.27/0.57	0.119/ND	0.07/0.18
23	0.16	1.17	3.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.00/0.45	0.45/ND	0.15/0.53	ND/ND	0.05/0.18
24	0.78	6.59	27.54	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04/1.59	1.59/0.18	0.91/1.58	0.18/0.10	0.11/0.81
25	0.18	1.16	5.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/0.62	0.6207/ND	0.23/0.53	ND/0.04	ND/0.20
26	0.56	5.63	30.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02/1.28	1.2822/ND	0.97/1.53	ND/0.17	0.09/0.90
27	0.06	0.44	1.93	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/0.32	0.3212/ND	0.15/0.55	ND/ND	ND/0.09
28	0.33	2.96	21.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.87	1.8707/ND	0.82/1.66	ND/0.12	0.05/0.43
29	0.05	0.37	1.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	0.09/0.60	ND/0.03	0.01/0.09
30	0.19	1.62	11.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	0.48/1.70	ND/0.16	0.04/0.33
31	0.03	0.19	1.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
32	0.11	0.54	2.56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	0.10/ND	ND/ND	ND/ND
33	0.00	0.00	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
34	0.00	0.21	0.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
Insaturados															
14:1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
14:1	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15:1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND
15:1	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	0.09	ND	ND	ND	ND	ND
16:1	2.38	2.84	2.06	0.12	ND	3.22	0.42	0.20	0.05	3.33	0.01/3.25	0.24/ND	ND/1.06	ND/ND	ND/0.45
16:1	2.16	3.10	0.81	ND	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	0.16/20.1	1.54/3.01	ND/4.49	0.36/0.38	0.25/8.04
16:1	0.47	1.80	0.87	ND	ND	0.03	ND	ND	ND	ND	ND/ND	0.20/0.25	ND/0.43	ND/ND	ND/0.88
16:1	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND		ND	ND/2.06	0.91/0.28	ND/0.81	ND/ND	ND/0.40
16:3	ND	ND	ND	ND	ND	0.71	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND
17:1	0.44	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/0.86	0.24/ND	ND/ND	ND/0.04	ND/0.05
17:1	0.50	2.73	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.01	0.21/0.38	ND/0.23	ND/0.04	ND/1.06
18:3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.27	0.11/0.15	ND/0.17	ND/ND	ND/0.01
18:2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	0.11/0.33	ND/0.36	0.03/0.02	0.02/0.15
18:2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04/7.73	0.75/0.66	ND/2.77	0.06/0.07	0.05/1.98
18:2 (n-6)	ND	ND	ND	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18:1	8.48	11.60	2.72	0.008	ND	0.34	0.04	0.04	0.007	0.24	0.27/16.4	1.92/ND	ND/6.10	0.52/0.21	0.34/5.09
18:1	4.22	2.99	1.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05/12.9	2.11/1.94	ND/4.51	0.15/0.25	ND/6.31
18:1	1.02	1.28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.06	0.10/1.27	ND/ND	0.03/ND	0.05/0.37
18:1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.11	0.23/ND	ND/0.57	ND/ND	ND/0.08
19:1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	0.65/ND	ND/0.36	ND/ND	ND/0.34
20:4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/2.77	0.20/0.25	ND/0.30	ND/0.04	ND/0.6

Estados	Geórgia					Virgínia					Flórida				
Pontos amostrais	GCE7	GCE8	GCE9	G	S 1	S2	S E	H	M	C	TS 1 sed/floc	TS 2 sed/floc	TS 3 sed/floc	TS 6 sed/floc	TS 7 sed/floc
20:5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/3.30	0.14/0.49	ND/0.49	ND/0.03	ND/0.33
20:3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/0.33	0.10/ND	ND/0.19	ND/ND	ND/0.12
20:1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.13	0.14/ND	ND/ND	ND/ND	ND/0.45
20:1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/0.11
22:5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/0.04
22:6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/0.54	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/0.06
22:1	ND	4.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	0.06/ND	ND/0.27	0.03/ND	ND/0.09
PUFA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
PUFA	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
PUFA	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
PUFA	ND	ND	ND	ND	ND	0.31	ND	0.02	ND	0.05	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
PUFA	ND	ND	ND	ND	ND	0.40	ND	0.01	ND	0.08	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
PUFA	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
Ramificados															
10	1.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
11	0.47	ND	0.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
12	8.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
13	0.72	ND	2.29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
13	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
14	2.54	1.48	3.74	ND	ND	0.01	ND	0.003	ND	0.03	0.01/0.28	0.22/0.11	ND/0.26	0.04/0.01	0.02/0.18
15-iso	6.62	4.95	6.73	ND	ND	0.12	0.02	ND	ND	0.10	0.02/2.27	1.15/0.26	ND/0.71	0.04/0.01	0.01/0.51
15-anti-iso	3.70	6.70	8.46	ND	ND	0.17	0.05	0.07	ND	0.20	0.03/2.04	0.91/0.41	ND/0.80	0.08/0.04	0.03/1.09
16	3.41	2.54	3.59	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02/2.03	0.67/0.26	ND/0.70	0.04/0.03	0.02/0.48
17	4.32	8.38	5.63	0.06	ND	0.06	0.01	0.03	ND	0.08	0.05/1.23	1.18/ND	ND/0.43	0.05/ND	ND/2.70
17	0.77	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.13	0.12/ND	ND/ND	0.06/0.03	0.04/0.11
17	1.79	ND	2.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.29	0.41/ND	ND/0.31	ND/ND	0.05/0.28
17	3.02	1.46	3.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05/ND	0.41/0.19	ND/ND	ND/ND	ND/0.41
18	ND	ND	0.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/1.11	0.10/ND	0.01/ND	ND/ND	ND/0.16
18	ND	ND	2.72	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
19	0.45	ND	ND	ND	ND	0.28	0.10	ND	0.03	0.40	ND/ND	0.20/ND	ND/ND	ND/ND	0.01/0.39
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND/0.14	0.20/0.12	ND/0.54	ND/ND	0.06/0.22
Terpenóides															
C27d5,22	ND	ND	ND	0.06	0.03	0.03	0.00	0.01	0.01	0.07	ND	ND	ND	ND	ND
C27Δ5	6.83	15.84	7.83	0.78	0.35	0.18	0.001	0.06	0.03	0.45	2.77/11.6	6.48/20.60	1.89/0.59	0.91/9.13	0.76/8.89
C27Δ0	10.83	52.08	11.44	0.18	0.05	0.05	0.000	0.03	0.01	0.03	0.79/3.39	3.73/7.25	1.85/4.83	0.53/5.16	0.32/5.90
triterpenóide	ND	ND	ND	0.59	0.05	0.05	0.000	0.01	0.01	0.02	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
C28Δ5,22	2.41	ND	18.38	0.40	0.12	0.09	0.001	0.03	0.01	0.22	0.48/5.32	1.45/4.01	0.32/1.54	ND/ND	0.91/4.03

Estados	Geórgia			Virgínia							Flórida				
Pontos amostrais	GCE7	GCE8	GCE9	G	S 1	S 2	S E	H	M	C	TS 1 sed/floc	TS 2 sed/floc	TS 3 sed/floc	TS 6 sed/floc	TS 7 sed/floc
24-etil-coprostanol	14.54	71.58	0.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
24-etil-Δ22-coprostanol	42.40	29.60	15.99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Triterpenoide				0.15	0.00	0.03	0.000	0.01	0.00	0.00	ND	ND	ND	ND	ND
C28Δ5	32.62	168.0	18.38	0.14	0.08	0.03	0.000	0.01	0.00	0.05	2.11/4.79	9.71/16.87	4.17/5.43	0.98/7.02	0/4.41
C28Δ0	30.40	69.29	14.76	0.08	0.01	0.02	0.000	0.01	0.00	0.05	ND/ND	ND/ND	1.88/1.26	ND/ND	ND/ND
C29Δ5,22	59.83	66.73	29.52	0.10	0.02	0.02	0.000	0.01	0.00	0.04	1.97/14.8	13.04/26.4	9.16/15.90	3.06/10.5	0.91/8.30
C29Δ22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.26/13.0	3.76/6.03	2.79/3.85	ND/ND	ND/ND
Taraxeranone	ND	ND	ND	0.32	0.15	0.03	10^{-4}	0.01	0.00	0.00	ND	ND	ND	ND	ND
Taraxerol	5.99	7.22	0.69	0.0768	0.0331	0.0292	0.0002	0.0043	0.0051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C29Δ5	92.27	878.4	100.6	0.37	0.28	0.06	0.000	0.02	0.01	0.04	5.20/16.20	18.30/31.16	14.79/11.49	8.35/45.05	2.12/28.42
C29Δ0	87.08	248.4	54.49	0.28	0.00	0.02	0.000	0.01	0.00	0.00	0.36/2.43	6.41/8.95	5.27/4.25	1.70/9.14	1.42/11.2
Lup-20(29)-en-3-one	ND	ND	ND	0.31	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C30Δ?	ND	ND	ND	0.12	0.00	0.00	0.000	0.01	0.00	0.00	ND	ND	ND	ND	ND
Cicloartenol	18.23	113.1	4.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Stigmast-4-em-3-one	6.04	54.20	0.17	0.03	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.00	ND	ND	ND	ND	ND
Isowertanone	ND	ND	ND	0.15	0.04	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.00	ND	ND	ND	ND	ND
C30Δ5,24	ND	ND	ND	0.04	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.00	ND	ND	ND	ND	ND
Friedelin	ND	ND	ND	0.05	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.00	ND	ND	ND	ND	ND

G=Greens; S1=Shoal 1; S2=Shoal 2;SE=Shoal East; H=Hog; M=Machipongo; C=Cobb; ND= abaixo do limite de detecção.