

**CARACTERIZAÇÃO DE FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA DO ESTUÁRIO DO
RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL**

LÍGIA MACABU RIBAS

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO-
UENF**

Campos dos Goytacazes – RJ

Novembro-2012

**CARACTERIZAÇÃO DE FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA DO ESTUÁRIO DO
RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL**

Tese apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

Co-orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui

Campos dos Goytacazes- RJ

Novembro-2012

**CARACTERIZAÇÃO DE FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA DO ESTUÁRIO DO
RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL**

Lígia Macabu Ribas

Tese apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em: 01 de novembro de 2012

Comissão Examinadora:

Prof^ª. Dr. Marihus Altoé Baldotto (Dr. em Produção Vegetal) - UFV

Prof^ª. Dra. Marina Satika Suzuki (Dra. em Biociências e Biotecnologia) - UENF

Prof. Dr. Marcelo Gomes de Almeida (Dr. em Biociências e Biotecnologia) - UENF

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende (Dr. em Ciências) - UENF

Co-Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui (Dr em Oceanografia) - UFPE

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Eduardo Rezende pela orientação, pela amizade, dedicação e contribuição para a minha formação acadêmica. Obrigada pela confiança e compreensão depositada em meu trabalho.

Ao professor Gilvan Takeshi Yogui, pela aprendizagem, amizade, dedicação, estímulo, atenção e paciência durante todo o projeto de doutorado. Seu apoio e ensino foram indispensáveis para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa, que possibilitou que este trabalho fosse realizado.

Aos meus pais Saul Ribas e Agilda Ribas e às minhas irmãs Eleonora e Laura, pelo amor, carinho, confiança e incentivo, que foram indispensáveis nesta fase da minha vida. Ao meu sobrinho Gabriel pelas horas de alegria e descontração. Ao Silvio pelo apoio, atenção, carinho e paciência, principalmente nesta reta final do doutorado.

Às alunas de Iniciação Científica, Ana Paula e Emilane por toda dedicação, apoio nas atividades do laboratório, pelos momentos de descontração e pela amizade;

Ao Marcelo Almeida pelos ensinamentos, pela cooperação durante todo o projeto de doutorado e em especial pela amizade;

Ao amigo Thiago Pessanha Rangel que sempre foi parceiro e seu apoio foi essencial para que o trabalho fosse concluído;

Aos amigos: Jomar Marques; Beatriz Araújo, Marcos Franco, Milena Pires, Verônica Scarpini, Marinha Linhares, Geovana Girondi, Paulo César Santos;

Ao Laboratório de Ciências Ambientais da UENF pela viabilização de todas as coletas e análises;

Ao Laboratório de Ecologia Isotópica do Cena-USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura- Universidade de São Paulo) pela determinação da composição isotópica das amostras deste projeto.

Aos professores do Laboratório de Ciências Ambientais – UENF pelas constantes e construtivas ajudas e discussões durante a realização deste trabalho.

À todos alunos de graduação e pós-graduação, funcionários e professores do LCA, pelo bom e agradável ambiente de trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE APÊNDICES	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Fontes e formas de matéria orgânica para rios	1
1.2 O efeito da mudança no uso da terra na composição da matéria orgânica de rios	7
1.3 A matéria orgânica terrestre no oceano	12
1.4 Composição elementar e isotópica do carbono e do nitrogênio	13
1.5 Fenóis de lignina como marcadores geoquímicos da matéria orgânica terrestre	16
2. HIPÓTESES	21
3. OBJETIVOS	21
3.1 Objetivo geral	21
3.2 Objetivos específicos	21
4. ÁREA DE ESTUDO	23
4.1 Rio Paraíba do Sul (RJ)	23
4.2 O manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul	25
5. MATERIAL E MÉTODOS	27
5.1 Amostragem	27
5.1.1 Solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul	27
5.1.2 Sedimentos e vegetação do manguezal	28
5.2 Determinação dos fenóis derivados da lignina	29
5.2.1 Oxidação e extração dos fenóis derivados da lignina	29

5.2.2 Determinação dos fenóis da lignina em GC-FID	30
5.2.3 Controle de qualidade	31
5.3 Composição elementar e isotópica	32
5.4 Análise estatística	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1 Caracterização do material de referência interna do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA)	34
6.2 Caracterização molecular das fontes de matéria orgânica da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul	42
6.2.1 Composição elementar e isotópica	42
6.2.2 Caracterização dos fenóis derivados da oxidação alcalina da lignina nos solos e vegetação da bacia de drenagem	49
6.3 Caracterização molecular das fontes de matéria orgânica do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul	61
6.3.1 Composição elementar e isotópica	61
6.3.2 Caracterização dos fenóis derivados da oxidação alcalina da lignina nos tecidos vegetais e sedimentos	68
6.4 Caracterização dos fenóis de lignina para as fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul.....	86
7. CONCLUSÕES	93
8. REFERÊNCIAS	94
9. APÊNDICES	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Vias de entrada e dinâmica da matéria orgânica em ambiente aquático (Adaptado de McClain e Richey, 1996)	3
Figura 2: Esquema simplificado do modelo cromatográfico (Hedges <i>et al.</i> , 1994)	4
Figura 3: Produtos fenólicos derivados da oxidação alcalina da lignina (Thevenot <i>et al.</i> 2010)	18
Figura 4: Relação das razões S/V <i>versus</i> C/V e dos principais grupos de plantas vasculares. Adaptado de Hedges <i>et al.</i> (1988).....	20
Figura 5: Pontos de coleta de solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul.....	25
Figura 6: Localização dos sítios de estudo no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul- Gargaú (Sítio 1: Floresta monodominante de <i>L. racemosa</i> ; Sítio 2: Floresta monodominante de <i>R. mangle</i> e Sítio 3: Floresta monodominante de <i>A. germinans</i>	26
Figura 7. Relação entre a quantidade de carbono orgânico (mg) no forno de microondas durante a reação de oxidação e a recuperação (%) do total de fenóis de lignina no material de referência (LWSM). Onde: x = quantidade de carbono orgânico (mg) e y = recuperação dos fenóis de lignina (%)	35
Figura 8: Relação entre as razões S/V e C/V para os materiais de referência interna do LCA. As caixas em azul, verde e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes segundo Hedges e Mann (1979) e as caixas com linhas tracejada mostram a variação para os materiais de referência interno do LCA (n=6).	40
Figura 9: Relação da razão (Ac/Al) _v e λ_8 (S+V+C) para as amostras de material de referência interna do LCA (n=6)	40
Figura 10: Relação entre a razão C/N e composição isotópica da vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul.	44
Figura 11: Relação entre razão (C/N) _a e composição isotópica de solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).	49
Figura 12: Abundância dos grupos fenólicos para os solos e vegetação bacia de drenagem do Rio Paraíba do Sul (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).	50

Figura 13: Abundância dos grupos fenólicos nas espécies de mata Atlântica da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (n=3).	53
Figura 14: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e $\delta^{13}C$ das amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).	55
Figura 15: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e razão (C/N) _a das amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).	56
Figura 16: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e a razão (Ac/Al) _v das amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).	58
Figura 17: Relação entre as razões S/V e C/V para as amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. As caixas em azul e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes de acordo com Hedges e Mann (1979) e o tracejado é referente ao presente estudo (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).	59
Figura 18: Relação entre razão C/N e $\delta^{13}C$ dos tecidos vegetais e sedimentos das espécies (a) <i>A. germinans</i> , (b) <i>L. racemosa</i> e (c) <i>R. mangle</i> (n=4).	66
Figura 19: Concentração (mg/100 mg CO) dos fenóis S, V, C e $\lambda 8$ nos tecidos vegetais da espécie <i>A. germinans</i> e sedimento associado (n=4).	69
Figura 20: Concentração (mg/100mgCO) dos fenóis S, V e C $\lambda 8$ nos tecidos vegetais da espécie <i>L. racemosa</i> e sedimento associado (n=4).	70
Figura 21: Concentração (mg/100mgCO) dos fenóis S, V e C $\lambda 8$ nos tecidos vegetais da espécie <i>R. mangle</i> e sedimento associado (n=4).	71
Figura 22: Concentração (mg/100mgCO) dos fenóis S, V e C dos tecidos vegetais das espécies associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (n=3). ..	76
Figura 23: Relação entre as razões S/V e C/V para as espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul: (a) <i>A. germinans</i> , (b) <i>L. racemosa</i> e (c) <i>R. mangle</i> (n=4). As caixas em azul e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes segundo Hedges e Mann (1979).	78
Figura 24: Relação entre as razões S/V e C/V do tecido vegetal e sedimento do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul: (a) <i>A. germinans</i> , (b) <i>L. racemosa</i> e (c) <i>R. mangle</i> (n=3).	79
Figura 25: Relação entre as razões S/V e C/V das espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (n=3).	80

Figura 26: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e $\delta^{13}\text{C}$ (‰) dos tecidos vegetais e sedimentos das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul: (a) <i>A. germinans</i> , (b) <i>L. racemosa</i> e (c) <i>R. mangle</i> (n=4).	82
Figura 27: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e $\delta^{13}\text{C}$ (‰) das espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (n=3).	82
Figura 28: Relação entre a razão (Ac/Al) _v e $\lambda 8$ (mg/100mgCO) dos tecidos vegetais e sedimentos das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul: (a) <i>A. germinans</i> , (b) <i>L. racemosa</i> e (c) <i>R. mangle</i> (n=4).	84
Figura 29: Relação entre a razão (Ac/Al) _v e $\lambda 8$ (mg/100mgCO) das espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (n=3).	85
Figura 30: Relação S/V e C/V para as fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul. As caixas em azul e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes segundo Hedges e Mann, 1979 e as caixas com linhas tracejada mostram a variação para as fontes de matéria orgânica para o estuário do rio Paraíba do Sul.	87
Figura 31: Relação entre a razão (Ac/Al) _v e o LPVI das fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul (M=tecido lenhoso de angiospermas; F: tecido foliar de angiospermas, e G=gramíneas).....	90

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Limite detecção ($\mu\text{g}/100\text{mg CO}$) das amostras utilizadas neste estudo. Valores indicam média \pm desvio padrão para os analitos: vanilina, acetovanilona, ácido vanílico, siringaldeído, acetosiringona, ácido siríntrico, ácido p-cumárico e ácido ferúlico. **32**
- Tabela 2.** Comparação dos parâmetros de lignina em sedimento de referência (LWSM). Valores normalizados para 100 miligramas de carbono orgânico ($\text{mg}/100 \text{ mg CO}$). Os resultados da literatura representam a faixa de valores encontrada por diversos autores. **36**
- Tabela 3:** Coordenadas geográficas dos locais de amostragem e teor de carbono orgânico dos materiais de referência interna do Laboratório de Ciências Ambientais da UENF. Os valores representam média \pm desvio padrão ($n = 4$).Fonte: PEREIRA (2006). **37**
- Tabela 4.** Concentração média (\pm desvio padrão) de fenóis derivados da lignina em solos (plantação de cana-de-açúcar e pasto) e sedimentos (banco de lama e manguezal) da região costeira do norte fluminense. A unidade de concentração está expressa em $\text{mg}/100 \text{ mg CO}$ e a média refere-se a análise de 6 amostras de cada material. **38**
- Tabela 5:** Teores de carbono (%) e nitrogênio (%), razão $(\text{C/N})_a$ e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰) dos solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Os valores indicam média \pm desvio padrão ($n = 4$ para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; $n = 12$ para a vegetação de mata). Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$; ANOVA *unifatorial*) entre os diferentes tipos de solo e vegetação. **43**
- Tabela 6:**Teores de carbono (%) e nitrogênio (%), razão C/N e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰) das espécies de mata da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. **45**
- Tabela 7:** Teores de Carbono Orgânico (%), Nitrogênio Total (%) e composição isotópica em solos com diferentes coberturas da Região Norte Fluminense. . **48**
- Tabela 8:** Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de solo e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em $\text{mg}/100 \text{ mg CO}$. ($n = 4$ para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; $n = 12$ para a vegetação de mata). **52**
- Tabela 9:** Teores de carbono (%) e nitrogênio (%), razão $(\text{C/N})_a$ e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰) dos tecidos vegetais e sedimentos das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Os valores indicam média \pm

desvio padrão (n =4). Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$; <i>ANOVA Unifatorial</i>) entre os tecidos das diferentes espécies.	62
Tabela 10: Teores de carbono (%) e nitrogênio (%), razão C/N e composições isotópicas das folhas das espécies associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul.	67
Tabela 11: Média e variação do LPVI	88
Tabela 12: Valores de LPVI para as fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul	89

LISTA DE APÊNDICES

- Apêndice 1:** Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de solo e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata). **102**
- Apêndice 2** Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão; n = 3) das espécies de mata da porção continental do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO. **103**
- Apêndice 3:** Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão; n = 3) das folhas das espécies de mata da porção continental do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco..... **105**
- Apêndice 4:** Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos e sedimentos das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO (n = 4). **107**
- Apêndice 5:** Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais e sedimentos das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 4). **110**
- Apêndice 6:** Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais (folhas) das espécies associadas ao manguezal. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO (n = 3)..... **113**
- Apêndice7:** Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais (folhas) das espécies associadas ao manguezal. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 3)..... **114**

LISTA DE ABREVIATURAS

- $\delta^{13}\text{C}$: composição isotópica do carbono
- $\delta^{15}\text{N}$: composição isotópica do nitrogênio
- MO: matéria orgânica
- MOS: matéria orgânica do solo
- MOP-G: matéria orgânica particulada grossa
- MOP-F: matéria orgânica particulada fina
- MOD: matéria orgânica dissolvida
- MODU: matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada
- N: nitrogênio
- V: fenóis vanílicos
- S: fenóis siríngicos
- C: fenóis cinâmicos
- Λ : somatório dos três principais grupos de fenóis (S+V+C)
- S/V - total (em mg) de siringaldeído, acetosiringona e ácido siríngico dividido pelo total (em mg) de vanilina, acetovanilona e ácido vanílico
- C/V - total (em mg) de ácidos p-cumárico e ferúlico dividido pelo somatório (em mg) dos três fenóis vanílicos
- $(\text{Ac}/\text{Al})_v$ – razão dos fenóis ácido e aldeído dos fenóis do grupo vanilil
- $(\text{Ac}/\text{Al})_s$ - razão dos fenóis ácido e aldeído dos fenóis do grupo siríngil
- RPS: rio Paraíba do Sul
- LCA: Laboratório de Ciências Ambientais
- DAP: diâmetro na altura do peito
- NaOH: hidróxido de sódio
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: sulfato ferroso anidro

rpm: rotação por minuto

HCl: ácido clorídrico

NaSO₄: sulfato de sódio

CG- FID: cromatógrafo a gás equipado com dectetor por ionização em chama

BSTFA: trimethylsilil trifluoroacetamida

TMCS(trimethylchlorosilane)

DB-1: 100% Dimethylpolysiloxano

LWSM: Lake Washington Standard Mud

CO: carbon organic

Nt: nitrogênio total

UENF: Universidade Estadual do Norte Fluminense

Corg: carbono orgânico

RESUMO

As mudanças na cobertura do solo nas bacias de drenagem promovem alterações na composição da matéria orgânica dos rios. O objetivo deste trabalho foi caracterizar as principais fontes de matéria orgânica para o estuário do rio Paraíba do Sul. Foram determinadas as composições elementar e isotópica, bem como os fenóis de lignina para as amostras de solo e vegetação da bacia de drenagem e para as amostras de sedimento e tecidos vegetais das espécies dominantes do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Os resultados mostraram que a substituição da vegetação natural por áreas de cultivo de cana-de-açúcar e pastagem ocasionou a redução do teor de carbono orgânico e contribuiu para alteração da qualidade da matéria orgânica destes solos. Os dados de composição isotópica dos solos de cana-de-açúcar e pastagem indicaram a presença de mistura de fontes de matéria orgânica (isto é, vegetações com metabolismo C_3 e C_4). Assim, estes solos ainda possuem a assinatura geoquímica da vegetação original. Porém, devido à degradação avançada da matéria orgânica dos mesmos (demonstrada pela elevada razão $(Ac/Al)_v$), o sinal da nova vegetação já encontra-se evidente nas características biogeoquímicas destes solos. A composição isotópica da vegetação de mata foi mais leve, sendo característica da vegetação com metabolismo C_3 . Já a vegetação de pastagem e cana-de-açúcar apresentou composição isotópica de vegetação com metabolismo C_4 . Os sedimentos das rizosferas das espécies de manguezal exibiram indicativo de fonte de tecido lenhoso de angiospermas, sugerindo que os galhos e as raízes da vegetação de manguezal contribuem para a matéria orgânica destes sedimentos. Neste estudo também foram caracterizados os materiais de referência interna (solos de cana-de-açúcar e pastagem e sedimentos de banco de lama e manguezal) do Laboratório de Ciências Ambientais da UENF. A consistência dos resultados sugere que os mesmos podem ser utilizados como material de referência em lotes de análises, a fim de garantir a confiabilidade dos resultados produzidos.

ABSTRACT

Changes in land cover in watersheds promote changes in the composition of organic matter in rivers. This study characterized the main sources of organic matter to the Paraíba do Sul River (PSR) estuary based on proxies such as lignin oxidation products (LOPs) and elemental/isotopic composition. Chemical analyses were carried out in samples of soil, sediment and vegetation from the PSR drainage basin and estuary. The results showed that changes in land cover (from forest to crop/pasture) contributed to decrease the content of organic carbon in local soils. These changes also altered the quality of soil organic matter. Isotopic composition in sugar cane and pasture soils indicated the presence of mixed organic matter sources (i.e., C3 and C4 plants), unveiling a persistent geochemical signal from the original land cover. Advanced diagenetic processes have been contributing to rapidly incorporate the C4 plants signal in soil organic matter. Samples of tree and grass tissues exhibited $\delta^{13}\text{C}$ typical of C3 and C4 plants, respectively. Sediments collected near mangrove rhizospheres exhibited geochemical signature typical of woody angiosperms, suggesting that branches and roots significantly contribute to the local sedimentary organic matter. Lastly, results of the certification of local reference materials (i.e., sugar cane/pasture soils and mud/mangrove sediments) for determination of LOPs suggest that these samples may be used within analytical batches for purposes of quality assurance/quality control

1. INTRODUÇÃO

1.1 Fontes e formas de matéria orgânica para rios

Os rios são considerados integradores de processos naturais e antrópicos e têm uma capacidade de oferecer informações acerca das mudanças ocorridas na bacia de drenagem (Bernardes *et al.*, 2004). Os ecossistemas aquáticos fluviais também são responsáveis pelo transporte de matéria orgânica de origem terrestre para os oceanos (Bianchi *et al.*, 1997; Onstad *et al.*, 2000). Este fluxo é estimado em aproximadamente 1-2% da produtividade primária terrestre (Hedges e Keil, 1995).

A matéria orgânica de rios pode ser oriunda de fontes autóctones e alóctones. As principais fontes autóctones são constituídas pelos produtores primários (fitoplâncton) e vegetação associada (macrófitas). As fontes alóctones podem ser de origem antrópica, como por exemplo as descargas de esgotos, ou de origem natural, como a lixiviação e erosão de solos (Bernardes *et al.*, 2004). Os solos constituem importantes fontes de matéria orgânica para os corpos hídricos adjacentes e essa matéria orgânica alóctone entra no sistema aquático a partir do escoamento superficial da água no solo, durante os eventos de precipitação (McClain *et al.*, 1997). O transporte de matéria orgânica para o ambiente aquático adjacente depende das características do solo, clima, tipo de vegetação e das condições topográficas que determinam a entrada alóctone de substâncias orgânicas (Mattson *et al.*, 2004; Neff e Gregory, 2001).

De acordo com McClain e Richey (1996), Meyer *et al.* (1998) e Cleveland *et al.* (2004), as principais fontes de matéria orgânica para os solos são a serapilheira e a decomposição de raízes. Segundo estes autores, a matéria orgânica proveniente da serapilheira depositada no solo pode ser lixiviada pela infiltração da água da chuva e atinge o ambiente fluvial através do escoamento superficial e sub-superficial (**Figura 1**). Adicionalmente, ao serem erodidos, os solos também fornecem matéria orgânica terrestre para rios. Existem ainda processos que removem esta matéria orgânica como a adsorção e decomposição.

Assim, a concentração da matéria orgânica do solo (MOS) irá depender de fatores ambientais externos como temperatura, precipitação e características físicas e químicas do solo, tipo de vegetação e tipo de solo (McClain e Richey, 1996). Substanciais quantidades de MOS podem derivar da biomassa subterrânea. A rizosfera é frequentemente associada com o grande fluxo de matéria orgânica, sendo atribuída à decomposição e exudação de raízes. A alta atividade microbiana pode resultar no aporte de matéria orgânica rapidamente disponível (Kalbitz *et al.*, 2000).

De acordo com Hedges *et al.* (1994) e McClain e Richey (1996), a matéria orgânica antes de atingir o ambiente aquático sofre diversas modificações, gerando uma matéria orgânica de diferente composição e concentração. Segundo Krusche *et al.* (2002), embora as três formas de matéria orgânica avaliadas em seu estudo (matéria orgânica particulada grossa, matéria orgânica particulada fina e matéria orgânica dissolvida) tenham a fonte em comum, elas se distinguem na composição e destino no sistema fluvial devido às diferenças nos estágios de biodegradação.

A serapilheira, principal fonte de MO para o rio, sofre decomposição nos solos que ao serem erodidos carregam uma parte da matéria orgânica particulada para o ecossistema lótico. Neste ambiente, esse material orgânico irá sofrer processos de degradação, sendo formada a matéria orgânica particulada grossa (MOPG). Antes de alcançar os rios, produtos dissolvidos da decomposição da serapilheira percolam através do solo, onde compostos ricos em nitrogênio são seletivamente adsorvidos e estabilizados em algumas partículas do solo. Através da erosão, essa matéria orgânica rica em nitrogênio e então denominada matéria orgânica particulada fina (MOPF) entra nos rios (Hedges *et al.*, 1994; Krusche *et al.*, 2002). A serapilheira, uma vez sob o solo, pode ser solubilizada e degradada e então lixiviada para o ambiente aquático, dando origem à matéria orgânica dissolvida (MOD) (Kalbitz *et al.*, 2000).

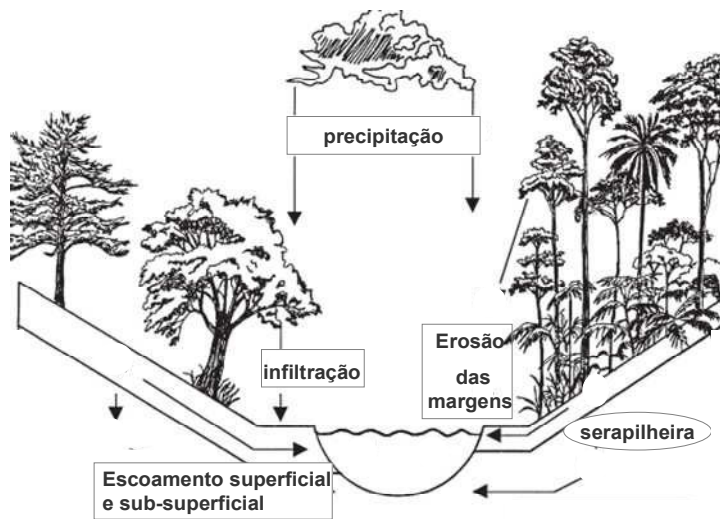


Figura 1: Vias de entrada e dinâmica da matéria orgânica em ambiente aquático (Adaptado de McClain e Richey, 1996).

Segundo Hedges *et al.* (1994), estudos da composição e dinâmica da matéria orgânica sugerem uma interação de reações de degradação e adsorção, resultando em uma exportação diferenciada de substâncias orgânicas do ambiente terrestre para o rio. Hedges *et al.* (1994) propuseram um modelo “cromatográfico” para explicar diferenças nas frações MOPF e MOD na bacia amazônica. Segundo este modelo, apesar da fonte da matéria orgânica das frações ser a mesma, elas sofrem diferentes processos ao longo do transporte dos solos para os rios. Tais frações são derivadas da degradação da serapilheira, porém exibem composição diferente devido uma partição seletiva da matéria orgânica nos solos, com o material enriquecido em nitrogênio sendo preferencialmente adsorvido aos minerais dos solos, gerando um material orgânico dissolvido empobrecido em nitrogênio e uma matéria orgânica particulada enriquecida (Figura 2).

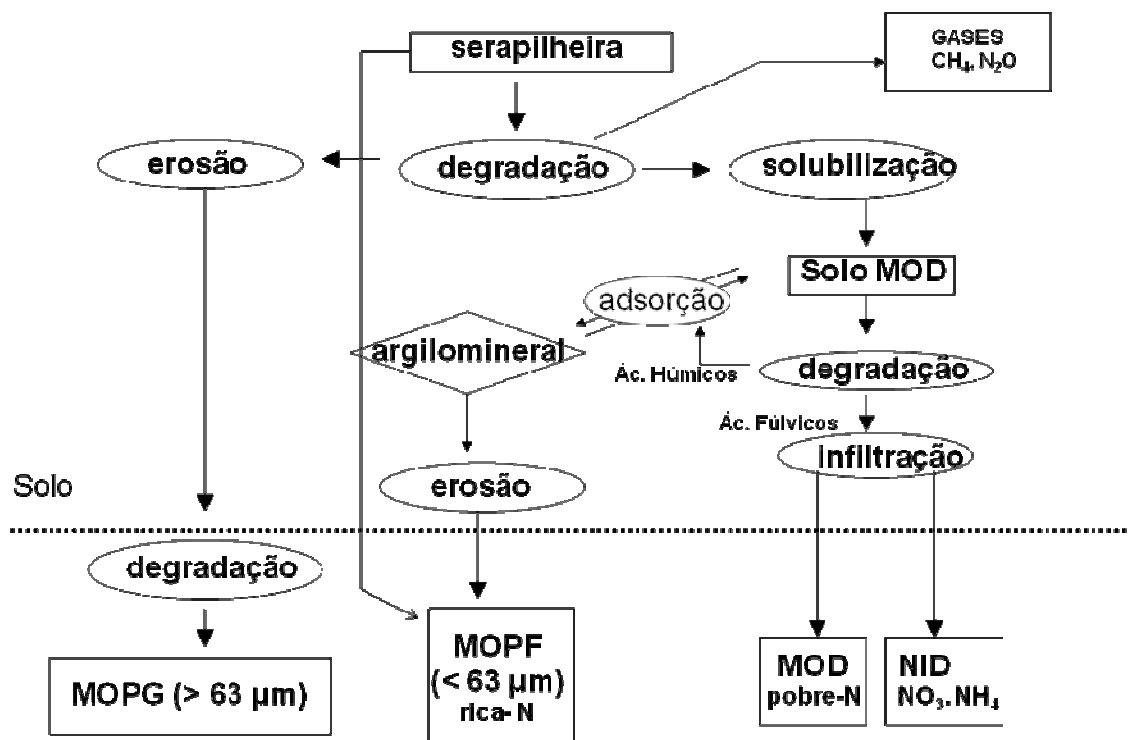


Figura 2: Esquema simplificado do modelo cromatográfico proposto por Hedges *et al.* (1994).

A separação das frações da matéria orgânica tem sido realizada pela passagem da amostra através de malhas de porosidades distintas (Hedges *et al.*, 1994). O material que fica retido na peneira de 63 μm é denominado matéria orgânica particulada grossa (MOP-G). O material que passa pela peneira de 63 μm é chamado de matéria orgânica particulada fina (MOP-F). A água remanescente deste peneiramento é filtrada através de membrana de 0,7 μm de porosidade e o material retido é chamado de matéria orgânica dissolvida (MOD). De acordo com os autores citados acima, uma nova fração passou a ser considerada. Tal fração é composta pelo material que atravessa uma membrana de 0,1 μm e é retida por uma membrana de 1000 Daltons. Hedges *et al.* (1994) denominaram esta fração de matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada (MODU).

Hedges *et al.* (1994) verificaram em rios da bacia Amazônica uma fração grossa pouco degradada, um material fino mais rico em N que a fração grossa e a fração ultrafiltrada pobre em N e bastante degradada. Esta mesma tendência foi verificada por outros autores (Farella *et al.*, 2001; Krusche *et al.*, 2002; Bernardes *et al.*, 2004). Estes autores encontraram a mesma característica para a composição da matéria orgânica, porém as diferenças foram causadas pelas características de cada bacia de drenagem.

Bernardes (2000), em seu trabalho na bacia hidrográfica do rio Piracicaba, também utilizando a técnica da ultrafiltração, observou que em áreas menos impactadas (com menos indústrias e urbanização) a concentração de carbono orgânico dissolvido foi menor, sendo nestas áreas, as concentrações mais elevadas no período de cheia. Isso pode ser devido ao escoamento das águas e lavagem dos solos das sub-bacias (fonte alóctone).

A matéria orgânica dissolvida de ambientes aquáticos é um material dinâmico que pode ser transportado e transformado por processos biogeoquímicos como: degradação microbológica, fotólise, hidrólise, adsorção, floculação, precipitação e sedimentação (Hertkon *et al.*, 2002).

A matéria orgânica dissolvida é composta por uma mistura complexa de material lábil, constituído por carboidratos, aminoácidos, lipídios e compostos fenólicos e por um material refratário constituído por ácidos húmicos e fúlvicos. (Ertel *et al.*, 1986; Hedges *et al.*, 1994). Para o rio Amazonas e seus principais tributários as concentrações de carboidratos e aminoácidos revelaram uma diferença na composição das formas da matéria orgânica e indicaram que estes padrões resultam da degradação biológica e da partição geoquímica (Hedges *et al.*, 1994).

A matéria orgânica dissolvida é fundamentalmente importante em muitos processos biogeoquímicos de solos e águas naturais. Fornece substrato energético para comunidades microbianas, controla a disponibilidade de nutrientes e metais traço para plantas e microorganismos através de transformações complexas (McTiernan *et al.*, 2001) e modifica as propriedades ópticas dos corpos d'água (Aitkenhead e McDowell, 2002).

O fluxo de matéria orgânica dissolvida através dos ecossistemas terrestres apresenta um importante papel na retranslocação de carbono dentro dos ecossistemas e no movimento de carbono da serapilheira para os solos (Cleveland *et al.*, 2004). Aitkenhead e McDowell (2002), relacionando o aumento do fluxo de carbono orgânico dissolvido com o aumento da razão C:N nos solos de bacias hidrográficas de diferentes biomas, estimaram que aproximadamente 80% do carbono orgânico dissolvido nos solos são derivados do horizonte orgânico, sendo o restante fornecido pela serapilheira (7%) e decomposição e exudado de raízes (13%).

Calasans *et al.* (2003), em estudo da matéria orgânica dissolvida nos tributários do sistema Imbé-Lagoa de Cima, verificaram que no período úmido, a matéria orgânica dissolvida foi caracterizada por uma razão C:N igual a 28, típica de substâncias húmicas, sugerindo contribuição de material refratário de origem terrestre. Weiguo *et al.* (2003) avaliaram a composição elementar e isotópica da matéria orgânica em suspensão em rios da China. De acordo com a relação entre carbono isotópico e razão C/N, os autores avaliaram que nas amostras existia uma mistura de fontes: (1) solos recentes com $\delta^{13}\text{C}$ constante, baixo conteúdo de

carbono e razão C/N baixa; e (2) a serapilheira com valores de $\delta^{13}\text{C}$ variáveis (-12‰ a -27‰), alto conteúdo de carbono e alta razão C/N.

1.2 O efeito da mudança no uso da terra na composição da matéria orgânica de rios

O uso e a cobertura do solo têm um papel fundamental no entendimento do ambiente em escalas global, regional e local. Mudanças no uso e cobertura do solo influenciam a diversidade biológica, o clima, os ciclos biogeoquímicos, a composição química da água e a estrutura e funcionamento dos ecossistemas terrestres (Krusche *et al.*, 2005).

A conversão da floresta nativa em pastagem e em outros sistemas de cultivo pode resultar em aumentos da temperatura do solo, da erosão, em modificações do balanço hídrico e na disponibilidade de nutrientes. Conseqüentemente, o transporte de sedimentos, material orgânico e nutrientes associados para os rios é também alterado (Bernardes *et al.*, 2004; Thomas *et al.*, 2004).

As mudanças na cobertura do solo ocasionadas pelo homem nas bacias de drenagem promovem mudanças na química das águas dos rios (Allan, 2004). Estas alterações são decorrentes da entrada de nutrientes nos solos da bacia de drenagem (fertilizantes), ou despejados diretamente nos rios através de esgotos. Além disso, o aumento da concentração de nutrientes resulta em aumento da produtividade primária e mudanças na comunidade autotrófica em períodos de baixa vazão dos rios (Allan, 2004). Silva *et al.* (2001) avaliaram a dinâmica do nitrogênio e fósforo dissolvido no rio Paraíba do Sul e observaram que as maiores descargas destes nutrientes estão relacionadas com as práticas agrícolas da cana-de-açúcar, que durante a estação chuvosa transfere os nutrientes para o canal fluvial.

A química das águas dos rios é o resultado do intemperismo das rochas e da lixiviação dos solos. As florestas, em grande parte, estão estabelecidas em solos pobres em nutrientes minerais, o que torna sua manutenção dependente dos

ciclos biogeoquímico. Com a remoção da floresta esse ciclo é quebrado, alterando a qualidade e a quantidade de matéria orgânica do solo. Com isso, ocorre uma diminuição da atividade microbiana, principal responsável pela ciclagem de nutrientes e pelo fluxo de energia dentro do solo (Camargo *et al.*, 1999).

Em solos tropicais e subtropicais, a matéria orgânica apresenta uma estreita relação com as demais propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Por isso, o manejo sustentável da matéria orgânica do solo é fundamental à manutenção da capacidade produtiva do solo em longo prazo (Camargo *et al.*, 1999).

Trabalhos têm mostrado que a introdução de plantas C₄ altera o estoque de carbono e nitrogênio e a dinâmica da matéria orgânica do solo (Martinelli *et al.*, 2002; Desjardins *et al.*, 2004). Em estudo de substituição de vegetação natural por pastagem, Neill *et al.* (1997) verificaram que após cinco anos de substituição a matéria orgânica do solo já apresentava o sinal da matéria orgânica das gramíneas C₄. Além disso, tais autores citam que houve uma redução no estoque de carbono nos solos cultivados. Feigl *et al.* (1995), Martinelli *et al.* (2002) e Desjardins *et al.* (2004), em estudos realizados na Amazônia, mostraram que após a conversão da floresta nativa para pastagem ocorreu um ligeiro aumento no conteúdo de carbono no solo, que pode estar relacionado com a contribuição de matéria orgânica proveniente das raízes das gramíneas, que se renovam anualmente.

O estudo de mudanças no uso da terra tem aliado ferramentas biogeoquímicas como a composição isotópica e o uso de biomarcadores para avaliar a contribuição das fontes para a formação dos depósitos sedimentares. A relativa contribuição da vegetação C₃ e C₄ para um ecossistema pode ser reconstruída utilizando isótopos estáveis. Devido à diferença na composição isotópica do carbono, que vai de -32‰ a -20‰ para plantas C₃ e de -15‰ a -9‰ para plantas C₄, a composição isotópica de solos tem sido amplamente utilizada em estudo de mudança na cobertura vegetal (Martinelli *et al.*, 1999). Os fenóis da lignina são os traçadores moleculares mais utilizados para caracterização do material terrestre. Tais fenóis são produzidos por plantas vasculares e são

utilizados para avaliar a participação de restos de plantas terrestres na matéria orgânica de rios (Hedges e Mann, 1979).

Alguns estudos destacam como a mudança no uso da terra pode alterar a composição da matéria orgânica de rios. Silva *et al.* (2007) avaliaram os fluxos de carbono em córregos sob diferentes usos do solo (vegetação nativa, cana-de-açúcar e eucalipto) numa região de cerrado. Os maiores valores de concentração de carbono orgânico dissolvido foram encontrados para córregos com uso da terra sob cana-de-açúcar. Os autores sugerem que o cultivo da cana-de-açúcar representa um importante fator na modificação da química das águas de pequenas bacias de drenagem. Rezende *et al.* (2010) avaliaram os fenóis derivados da lignina em sedimentos e material particulado em suspensão e observaram que mesmo após a mudança no uso da terra, o sinal geoquímico local ainda expressava características da vegetação anterior.

Krusche *et al.* (2002) avaliaram a influência antropogênica nas frações da matéria orgânica da bacia do rio Piracicaba. A mudança no uso da terra mais importante na bacia (substituição da vegetação de mata por pastagem e plantação de cana-de-açúcar) afetou a matéria orgânica fluvial. Além disso, esta bacia hidrográfica sob intensa perturbação antrópica recebe matéria orgânica de esgotos domésticos e efluentes industriais. Embora as diferentes frações da matéria orgânica compartilhassem a mesma fonte, algumas diferenças sugerem dinâmicas diferentes. Os autores citam um enriquecimento de nitrogênio na fração particulada fina devido à adsorção às partículas minerais, juntamente com uma perda de isótopo ^{13}C , tornando os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais leves. Os autores sugerem ainda que este enriquecimento de nitrogênio nas frações finas também pode ser explicado pelo fitoplâncton, o que é uma característica comum em bacias com desenvolvimento urbano e industrial. Através dos produtos derivados da oxidação alcalina da lignina, a fração dissolvida mostrou ser a mais degradada, pois apresentou maior valor para a razão (Ac/Al)_v. Quanto à composição isotópica, a matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada refletiu principalmente a influência da vegetação C4, enquanto que a vegetação original manteve-se associada às frações de ciclagem mais lenta.

Bernardes *et al.* (2004) observaram em estudo na bacia de drenagem do rio Ji-Paraná que a substituição de florestas primárias por pastagem C₄ tem alterado a composição das frações da matéria orgânica do rio (fração grossa, fina e ultrafiltrada). A matéria orgânica particulada carrega o sinal gerado tanto pela vegetação presente na bacia de drenagem quanto pelo metabolismo fluvial (Richey *et al.*, 1990). Através da composição dos fenóis de lignina, os autores verificaram altas razões C/V e S/V tanto na fração grossa quanto na fina, indicando que a matéria orgânica da bacia do rio Ji-Paraná tem como fonte angiospermas não lenhosas. Os autores sugeriram ainda, que a matéria orgânica particulada grossa foi a menos degradada ((Ac/Al)_v = 0,27) tendo como fonte as folhas das árvores do sistema terrestre adjacente. Por conter partículas ricas em argilas, a fração particulada fina apresenta maior área superficial fazendo com que a maior parte dos compostos orgânicos se encontre associado às partículas minerais (Hedges e Keil, 1995). Esta fração apresentou maior índice de degradação de matéria orgânica comparada à fração grossa ((Ac/Al)_v = 0,72). A mudança no uso da terra por pastagem (vegetação recente na bacia de drenagem) foi refletida na fração mais degradada - a ultrafiltrada, com (Ac/Al)_v = 2,27 - uma vez que apresentou valores de carbono isotópico mais pesados que as demais frações ($\delta^{13}\text{C} = -26,7\text{‰}$). A idade relativa da matéria orgânica pode fornecer informações sobre sua origem e dinâmica. Com o uso da datação pelo ¹⁴C, Krusche *et al.* (2000) observaram que a matéria orgânica dissolvida é mais recente que a fração grossa, apesar de ser a fração mais degradada.

Bernardes (2000), em estudo de lipídios na bacia hidrográfica do rio Piracicaba, observou que este traçador pode variar em quantidade e qualidade entre as frações da matéria orgânica. O autor observou que 98% do total de esteróis foi encontrado na fração particulada e apenas 2% na fração dissolvida. Foi verificado ainda, que o coprostanol foi maior na fração fina, uma vez que é conhecido que este esteroide tende a complexar-se às partículas finas. O sitosterol é um lipídio comumente encontrado em plantas, assim, o autor cita que todas as frações apresentaram restos de plantas, sendo que a fração grossa mostrou maior influência de matéria de origem vegetal.

Salomão (2004), em trabalho sobre a influência do uso do solo na biogeoquímica de rios do estado de São Paulo, verificou que a substituição da vegetação nativa das bacias de drenagem por culturas agrícolas promoveu uma mudança na matéria orgânica exportada para os rios estudados. Neste trabalho, a matéria orgânica nos ecossistemas fluviais estudados apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais pesados que a matéria orgânica de rios que drenam bacias florestadas. Este fato evidencia a alteração da fonte deste material nos rios do estado de São Paulo como consequência dos diversos usos da terra implementados pelo homem em substituição à vegetação natural. Porém, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de razão C:N não apresentaram uma correlação significativa com o percentual das bacias coberto pela vegetação do tipo C_4 (ex: cana-de-açúcar, gramíneas) para o material particulado fino. Este resultado indica a contribuição de outras fontes de matéria orgânica para os rios além da vegetação terrestre, como os solos, esgotos e a atividade fitoplanctônica. A participação de outras fontes é confirmada pelos resultados da razão C/N que, durante os períodos de maior vazão, apresentaram valores acima de 11 na fração fina do material em suspensão nos rios, sugerindo a maior influência dos solos como fontes de matéria orgânica para os rios. Durante os períodos de menor vazão, os valores da razão C/N estiveram abaixo de 10, indicando maior influência do fitoplâncton e do esgoto doméstico. Este mesmo autor investigou o $\Delta^{14}\text{C}$ no material em suspensão e observou que a matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada é de origem mais recente que a matéria orgânica particulada fina. Para Salomão (2004), o fato da fração ultrafiltrada ser mais recente não elimina a possibilidade desta matéria orgânica ser mais degradada, já que a sua composição bioquímica é o principal fator em sua disponibilidade, como por exemplo, proteínas *versus* lignina.

A bacia do rio Paraíba do Sul apresenta histórico de mudança no uso da terra. A economia da região Norte Fluminense está historicamente associada ao cultivo da cana-de-açúcar. Como resultado da expansão agrícola, a economia da região é extremamente dependente da produção do setor agropecuário e seus subprodutos (cana-de-açúcar, açúcar e álcool; pecuária, leite e carne, etc). Por

outro lado, as pastagens (naturais e cultivadas) vêm sendo os principais usos da terra na região.

O estudo de Maciel (2005), realizado na região da porção inferior do rio Paraíba do Sul, permitiu o entendimento das características herdadas na bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, assim como as modificações decorrentes dos diferentes usos da terra. Este mesmo autor verificou que a fração fina parece estar associada ao aporte terrígeno e a fração grossa relacionada ao aporte de material detrítico vegetal. De acordo com os resultados da composição elementar e isotópica em material particulado em suspensão no rio Paraíba do Sul, este mesmo autor observou um enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$, o que mostra maior contribuição de plantas C_4 (pastagem e cana-de-açúcar).

1.3 A matéria orgânica terrestre no oceano

A matéria orgânica em sedimentos marinhos é geralmente atribuída à produção primária nas camadas superficiais da coluna d'água (Miltner e Emeis, 2001). Alguns trabalhos, entretanto, tem mostrado que porções consideráveis de matéria orgânica em sedimentos marinhos podem ser originadas de fontes terrestres (Hedges e Ertel, 1982; Bianchi *et al.*, 1997; Onstad *et al.*, 2000; Dittmar e Lara, 2001) que são transportadas por grandes distâncias até as áreas deposicionais. Com a morte de organismos, a matéria orgânica é decomposta em diversas moléculas. As mais simples são utilizadas por outros organismos em seus processos metabólicos. Já as mais complexas são incorporadas ao sedimento, constituindo assim a fonte primária de matéria orgânica sedimentar (Tesi *et al.*, 2007). O carbono orgânico de origem alóctone é adicionado à matéria orgânica de origem autóctone, ocasionando um efeito diluidor e de mistura. Este incremento do material terrestre interfere diretamente na interpretação de dados de biomarcadores orgânicos moleculares tanto para estudo de fontes como para avaliação do ciclo global do carbono (Hedges, 1990; Miltner e Emeis, 2001).

A maior parte do material terrestre transportado para o oceano é depositado próximo da costa. Como consequência, a proporção de matéria orgânica terrestre em sedimentos marinhos diminui à medida que aumenta a distância do continente (Hedges *et al.*, 1997). O acúmulo de material terrígeno na plataforma é enriquecido pela alta taxa de sedimentação, estabilização da matéria orgânica devido à adsorção a superfícies minerais, chegada de matéria orgânica derivada do continente e alta taxa de produtividade (Sanchez-Garcia *et al.*, 2009).

1.4 Composição elementar e isotópica do carbono e nitrogênio

As quantidades e distribuições de matéria orgânica (MO) de diferentes origens biológicas e geográficas freqüentemente são de grande importância em estudos de processos tais como produção, transporte e degradação, que afetam os remanescentes orgânicos em depósitos naturais. Assim sendo, o desenvolvimento e uso de indicadores de fontes tem sido de grande interesse em estudos de geoquímica orgânica (Hedges *et al.*, 1997).

De modo a traçar de forma mais precisa a origem da matéria orgânica, normalmente são conjugados em estudos de geoquímica orgânica o uso da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$), da composição elementar e de biomarcadores, uma vez que em ecossistemas complexos a multiplicidade de fontes não permite que um só traçador determine com segurança a origem do material presente em um determinado produto (Hedges *et al.*, 1997). Além de possuírem grande importância no processo de identificação de fontes, estas ferramentas biogeoquímicas possibilitam também a geração de informações sobre o estado de alteração da matéria orgânica.

Ainda que as técnicas envolvidas sejam sofisticadas, a base para o uso desses traçadores é relativamente simples. Consiste fundamentalmente na comparação do produto com as eventuais fontes. A semelhança do produto com uma ou mais das eventuais fontes indicaria sua origem. Caso seja(m) previamente conhecida(s) a(s) fonte(s) de um determinado produto, desvios em relação à

composição original seriam interpretados como mudanças ocorridas no processo de formação do produto. Fica clara, portanto, a necessidade de conhecer em detalhes tanto a composição do produto como suas eventuais fontes, para que possam ser adequadamente comparadas (Bernardes, 2000).

A composição elementar é uma ferramenta útil para avaliar assinaturas de fontes e estados de alteração de matéria orgânica. Este método é adequado para análises de fontes porque existem distintos padrões de abundância de elementos biogênicos em diferentes tipos de organismos (Hedges, 1990). As relações existentes entre os diferentes constituintes envolvidos na composição elementar da matéria orgânica, como por exemplo, a relação atômica entre carbono e nitrogênio - $(C:N)_a$ - podem indicar qualitativamente as fontes envolvidas (Rezende, 1993).

As plantas terrestres e marginais são predominantemente compostas de lignina e celulose, o que resulta em razões (carbono/nitrogênio) $(C/N)_a$ mais altas do que em material orgânico derivado do plâncton (Hedges *et al.*, 1997). Plantas vasculares, possuidoras de lignina, possuem a razão C/N superior a 20, enquanto as plantas não vasculares, que não possuem lignina, apresentam razão entre 4 e 10. Razões com valores entre 10 e 20 sugerem a presença de uma mistura de plantas vasculares e não vasculares ou de degradação biológica (Hedges *et al.*, 1997).

A composição elementar da matéria orgânica pode ser modificada pela atividade microbiana (fungos e bactérias) durante a diagênese recente. Entretanto, a magnitude destas mudanças não é grande o suficiente para apagar completamente a diferença entre plantas vasculares e não vasculares (Ertel *et al.*, 1986; Meyers e Ishiwatari, 1993). Estudos usando a razão C/N como traçador de diferentes “assinaturas” mostram que esta razão pode ser alterada por muitos processos como amonificação, nitrificação e denitrificação. O aumento da razão C/N da matéria orgânica sedimentar tem sido interpretado como indicativo da perda preferencial de N. A diminuição da razão C/N, que também é observada em alguns sedimentos, é explicada como um resultado da adsorção de N orgânico ou inorgânico em superfícies de argilo-minerais ou a imobilização microbiana de N na decomposição da MO (Goneea *et al.*, 2004).

Diferentes mecanismos de assimilação de carbono permitem a distinção de fontes e matéria orgânica, através da avaliação dos sinais obtidos para a composição isotópica do carbono. O uso de isótopos estáveis em estudos ambientais baseia-se no fato de que a relação isotópica varia de uma forma previsível conforme o elemento cicla na natureza.

O uso dos valores de razão isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, por exemplo) como traçador em estudos ambientais deve ter como premissa a existência de diferenças na composição isotópica dos compostos que porventura participem do processo em estudo. Felizmente, tais diferenças ocorrem na natureza, e são fruto de reações físicas, físico-químicas e/ou biológicas que promovem a discriminação de um dos isótopos (Martinelli *et al.*, 1999). Quando um elemento existe como uma mistura de isótopos estáveis, como é o caso do carbono ($^{12}\text{C} = 99\%$ e $^{13}\text{C} = 1\%$), as transformações biogeoquímicas e químicas normalmente ocorrem com uma discreta preferência por um isótopo (geralmente o mais leve). A relação entre isótopos estáveis difere entre grupos de organismos permitindo, portanto, a identificação de fontes. Por exemplo, as plantas vasculares que utilizam a via metabólica C_4 são ricas em ^{13}C apresentando um $\delta^{13}\text{C}$ que pode variar de -10‰ a -14‰ . Já as plantas vasculares que utilizam a via metabólica C_3 apresentam um $\delta^{13}\text{C}$ variando de -23‰ a -30‰ (Hedges, 1990).

A avaliação da composição isotópica permite a determinação da origem dos compostos orgânicos e inorgânicos de um dado elemento em amostras ambientais, fazendo com que seja possível obter informações sobre os ciclos biogeoquímicos dos elementos. DeLaune e Lindau (1987) utilizaram a assinatura isotópica do carbono em sedimentos do estuário da bacia da Barataria, EUA, como indicador da exportação de carbono para as áreas adjacentes. Neste estudo os autores verificaram que a principal fonte de matéria orgânica para o sedimento é de origem fitoplanctônica.

A diferença da composição isotópica do nitrogênio de plantas vasculares terrestres e do plâncton marinho pode ser um importante traçador potencial de fontes de MO. Por exemplo, o nitrato na água do mar tem $\delta^{15}\text{N}$ de $+5$ a $+7\text{‰}$, o qual é incorporado com pouca alteração pelo plâncton marinho. A fixação de N_2 por

bactérias ocorre com o mínimo de fracionamento isotópico do N, resultando em nitrogênio orgânico com $\delta^{15}\text{N}$ próximo a 0. Devido à prevalência de fixação de N no ambiente terrestre, a composição “leve” do nitrogênio orgânico tem sido relacionada como sendo típica de plantas terrestres (Hedges *et al.*, 1997).

A principal limitação do uso da composição isotópica do carbono como ferramenta para a discriminação de fontes encontra-se no fato desta permitir apenas a distinção entre os grandes grupos vegetais (plantas C_3 e C_4), sendo necessário que as diferentes fontes de carbono orgânico possuam uma composição isotópica distinta, caso contrário a realização de um balanço será dificultada pela diversidade de fontes existentes (Rezende, 1993). Adicionalmente, a composição isotópica da mistura sedimentar pode ser alterada em função de processos diagenéticos seletivos. Por exemplo, a perda preferencial de compostos mais lábeis como aminoácidos (mais ricos em ^{13}C em relação à lignina) resultaria em um enriquecimento de ^{12}C na matéria orgânica total, o que pode mascarar a assinatura de fonte original (Meyers e Ishiwatari, 1993). Nestas circunstâncias, torna-se necessário o uso de um segundo isótopo ou de outros traçadores, capazes de fazer a distinção entre as fontes e identificá-las na mistura orgânica sedimentar.

1.5 Fenóis de lignina como marcadores geoquímicos da matéria orgânica terrestre

Os biomarcadores são compostos específicos característicos de determinados organismos, cuja identificação em ambientes naturais permite inferências sobre a origem e os processos de transformação da matéria orgânica. Os marcadores geoquímicos fornecem informações sobre origem, mecanismos de transporte, alterações e sedimentação da matéria orgânica. Os biomarcadores são moléculas orgânicas que podem ser estruturalmente relacionadas a uma fonte biológica, um processo biogeoquímico ou fonte geográfica específica (Goñi e Hedges, 1995).

Dentre estes indicadores, a lignina compreende o segundo mais abundante biomacropolímero terrestre, depois da celulose, podendo ser encontrada basicamente em matéria orgânica de origem terrestre (Hedges *et al.*, 1997). A lignina está presente nas células vegetais onde proporciona rigidez e minimiza a permeabilidade à água (Marchand *et al.*, 2005). Além disso, a lignina é relativamente resistente à diagênese, o que faz com que seu registro sedimentar dure muito mais tempo que outras formas de matéria orgânica primária (Meyers e Ishiwatari, 1993).

As ligninas são polímeros fenólicos de elevado peso molecular sintetizados por plantas superiores como parte de seus sistemas vasculares. Quase todas as plantas vasculares são de origem terrestre e assim sendo, a fração de matéria orgânica de sedimentos registra as contribuições e alterações diagenéticas de matéria orgânica de origem terrestre. Gimnospermas e angiospermas sintetizam tipos distintos de lignina; então, mudanças ocorridas no passado na vegetação da bacia de drenagem podem ser notadas através dos conteúdos de lignina de sedimentos (Hedges e Mann, 1979; Hedges *et al.*, 1988).

A lignina ocorre nas plantas vasculares como um dos principais constituintes bioquímicos de suas células, representando de 25 a 30% da massa total em todos os tecidos (Louchouart *et al.*, 1997), sendo compostos por unidades estruturais de p-hidroxila, vanilila, siringila e cinamila, as quais diferem em abundância por espécies e tipo de estruturas, como por exemplo, folhas e troncos. Estas unidades estruturais são relativamente fortes e geralmente ligadas por pontes C-C, éster-C e éter-C, fazendo com estes polímeros permaneçam relativamente estáveis às degradações microbianas. Quando oxidado com nitrobenzeno ou óxido cúprico (CuO), os polímeros de lignina produzem compostos fenólicos característicos, que podem ser usados como indicadores dos tipos e quantidades de matéria orgânica de origem terrestre (Hedges e Mann, 1979).

A oxidação da lignina produz como principais produtos da reação seis fenóis vanílicos e siríngicos nas formas de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (**Figura 3**). A oxidação de lignina em tecidos de plantas vasculares não lenhosas

também produz os ácidos p-cumárico e ferúlico (Hedges e Ertel, 1982). Estes produtos fenólicos derivados da oxidação da lignina são essencialmente únicos a plantas vasculares e são formados em padrões de abundância que refletem a taxonomia da planta, o tipo de tecido e o conteúdo de lignina (Hedges e Ertel, 1982).

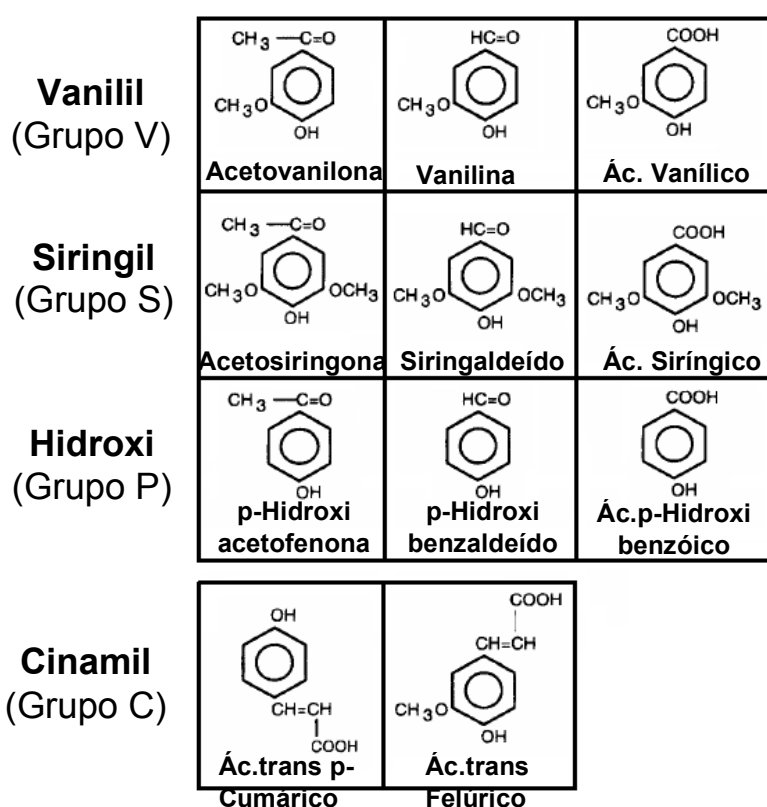


Figura 3: Produtos fenólicos derivados da oxidação alcalina da lignina (Thevenot *et al.*, 2010).

A aplicação dos derivados fenólicos da lignina como biomarcadores baseia-se na utilização de 6 parâmetros: $\lambda 8$ (somatório dos fenóis siringil, vanilil e cinamil) S/V, C/V, V, S e C. O primeiro parâmetro (S/V) é definido como o total (em mg) de siringaldeído, acetosiringona e ácido siríngico dividido pelo total (em mg) de vanilina, acetovanilona e ácido vanílico. O segundo (C/V) é definido como o total

(em mg) de ácidos p-cumárico e ferúlico dividido pelo somatório (em mg) dos três fenóis vanílicos produzidos pela oxidação alcalina com CuO. Os três parâmetros absolutos, V, S e C, são definidos respectivamente como a produção total (em mg) de vanilina, acetovanilona e ácido vanílico; siringaldeído, acetosiringona e ácido siríngico; e ácidos p-cumárico e ferúlico, produzidos a partir de 100 mg de carbono orgânico da amostra.

A razão fundamental para a utilização destes parâmetros consiste em gerar métodos quantitativos e qualitativos para a análise de misturas de ligninas em solos, material particulado em suspensão e sedimentos, sendo possível a discriminação, por exemplo, entre plantas vasculares e não vasculares, lenhosas e não lenhosas, angiospermas e gimnospermas (Hedges e Mann, 1979).

Fenóis vanílicos (V) são produtos da degradação de ligninas de angiospermas e gimnospermas, independente do tipo de tecido, enquanto que os fenóis siríngicos (S) são característicos de angiospermas. Portanto a razão S/V é maior em sedimentos onde domina matéria orgânica derivada de angiospermas. Ligninas de tecidos lenhosos são caracterizadas por baixos níveis de fenóis cinâmicos (C) ao contrário de tecidos não lenhosos, o que significa que a razão C/V é indicativo do tipo de tecido. A razão ácido/aldeído das moléculas dos grupos V e S ((Ac/Al)_v e (Ac/Al)_s, respectivamente) descreve o grau de degradação da lignina durante a diagênese (Hedges e Mann, 1979; Hedges *et al.*, 1988). Segundo estes autores, quanto maior for a razão (Ac/Al) maior será o grau de oxidação microbiana da lignina.

Através da relação entre as razões de fenóis siríngicos *versus* vanílicos (S/V) e cinâmicos *versus* vanílicos (C/V) é possível identificar os principais grupos de plantas na composição da matéria orgânica de uma amostra (**Figura 4**). Baixos valores da razão S/V e C/V podem ser observados em gimnospermas. Altos valores da razão S/V e baixos da razão C/V são observados nas angiospermas lenhosas. Na área maior da Figura 2 pode-se observar as angiospermas não lenhosas que têm como característica altos valores de C/V.

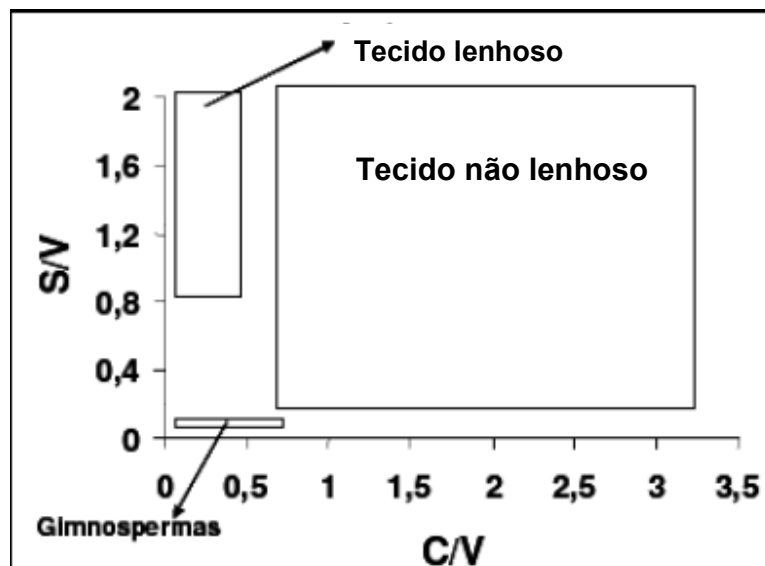


Figura 4: Relação das razões S/V versus C/V e dos principais grupos de plantas vasculares. Adaptado de Hedges *et al.* (1988).

Como resultado da sua abundância natural, ampla distribuição nos tecidos vegetais e relativa resistência à atividade microbiana, as ligninas são freqüentemente encontradas em solos e nos depósitos orgânicos sedimentares fluviais, costeiros e marinhos. Estas características, sobretudo, transformam estes compostos em poderosos traçadores quali-quantitativos da origem de material vascular presente nos diferentes depósitos sedimentares aquáticos (Hedges, 1990).

Devido à escassez de estudos sobre a composição dos fenóis de lignina em diferentes fontes de matéria orgânica, o presente trabalho torna-se importante para o conhecimento da composição molecular da matéria orgânica e suas características. Além disso, o presente estudo torna-se importante, pois permitem comparação com os dados dos fenóis derivados da lignina reportados na literatura para regiões temperadas.

2. HIPÓTESES

- Os dados dos fenóis de lignina e suas razões, sugeridos por Hedges e Mann (1979) para amostras de solos, sedimentos e vegetação de regiões temperadas podem ser aplicados para o presente estudo realizado em região tropical;
- A mudança no uso da terra na bacia do rio Paraíba do Sul, devido à substituição da vegetação C₃ (mata nativa) pela vegetação C₄ (pastagem e cultivo de cana-de-açúcar), altera a composição da matéria orgânica de solos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar as principais fontes de matéria orgânica na interface continente-oceano, através da determinação de traçadores moleculares (lignina) e isotópicos e a razão (C/N)_a em matrizes vegetais, solos e sedimentos do estuário do rio Paraíba do Sul.

3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os materiais de referência interna com o intuito de usá-los no controle de qualidade das análises químicas de fenóis derivados da lignina;
- Caracterizar os fenóis derivados da lignina em amostras de vegetação continental (espécies vegetais de mata, cana-de-açúcar e pastagem) e em amostras das espécies vegetais dominantes do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul e na vegetação associada ao manguezal;

- Caracterizar espécies de clima tropical a fim de estabelecer um referencial de fenóis de lignina para plantas tropicais;
- Caracterizar os fenóis derivados da lignina em sedimentos provenientes do manguezal e solos da bacia de drenagem da porção inferior do rio Paraíba do Sul;
- Determinar a composição elementar (razão C/N) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) em amostras de solo e de vegetação continental (espécies vegetais de mata, cana-de-açúcar e pastagem), bem como em amostras de sedimento e vegetação dominante no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul e espécies vegetais associadas.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1. Rio Paraíba do Sul (RJ)

A Bacia do Rio Paraíba do Sul (RPS) localiza-se entre os paralelos 20° 26' e 23° 38' Sul e os meridianos de 41° 00' e 46° 39' Oeste, possuindo uma área correspondente a 55.400 km² e uma extensão aproximada de 1.145 km (Costa, 1984). Está inteiramente inserida dentro da Região Sudeste do Brasil e diretamente relacionada ao maior centro de produção e consumo do país, que compreende os estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro (Costa, 1994).

A desembocadura do RPS é caracterizada por depósitos sedimentares encontrados em duas regiões geomorfológicas típicas: a) Planícies Costeiras e modelados de Acumulação Fluvial e b) Tabuleiro Costeiro. A Planície costeira que se desenvolve na desembocadura do rio é de origem sedimentar quaternária, constituída por terraços marinhos arenosos de idade pleistocênica, com sedimentos lagunares e fluviais de idade holocênica (Costa, 1994).

Com relação ao clima, a região compreendida pela bacia apresenta uma grande variedade de aspectos. Pode-se dividir a área em três zonas distintas (Costa, 1994): (1) a região do Paraíbuna-Paraitinga, caracterizada por verões brandos e sem estação seca; (2) a zona compreendida entre a confluência Paraíbuna-Paraitinga até o Paquequer, onde são observados verões quentes e estação chuvosa no verão; e (3) a região do baixo RPS que apresenta um clima quente e úmido, com estação chuvosa no verão. O regime pluviométrico é bem caracterizado. No período de novembro a janeiro tem-se o trimestre mais chuvoso da região, provocando grandes cheias no RPS. Já o período de junho a agosto é o mais seco, ocorrendo vazões mínimas médias em torno de 200 m³ s⁻¹ em Campos dos Goytacazes (Costa, 1994).

Costa (1994) também analisou os dados de vazão do RPS fornecidos pelo DNAEE (Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica) coletados em

estação fluviométrica situada na cidade de Campos dos Goytacazes, desde 1934 até 1992.

Costa (1994) ainda constatou um decréscimo de cerca de 50% nos valores de vazão mínima a partir da segunda metade da década de 1950, perdurando até a década de 1980. Esta diminuição foi atribuída a diversos empreendimentos hidráulicos, especialmente hidrelétricos, executados no RPS neste período.

O curso inferior do RPS é o trecho da bacia entre a cidade de Itaocara e a desembocadura, em Atafona, distrito de São João da Barra. Esta região abrange toda a planície litorânea desde a orla da Lagoa Feia até a divisa dos Estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro. Os principais afluentes deste trecho são os rios Pomba, Muriaé e Dois Rios (Carvalho *et al.*, 1999).

O sistema estuarino do RPS é complexo em termos fisiográficos. Em resposta aos níveis de energia fluvial e suprimento sedimentar encontram-se inúmeras ilhas e uma saída principal ao sul, em Atafona. Tem-se observado, nos últimos anos, um desequilíbrio de sedimentos com conseqüentes erosões e avanços dos bancos de areia, os quais se estendem por aproximadamente 15 km na plataforma continental interna, em direção à praia de Atafona (Krüger, 2004). Assim, a foz do RPS está se tornando instável, afetando a propagação de ondas e o transporte de sedimentos em toda a região e levando a destruição do pontal da praia de Atafona (Krüger *et al.*, 2004). A **Figura 5** mostra os pontos de coleta na porção continental do rio Paraíba do Sul, evidenciando os diferentes usos da terra.

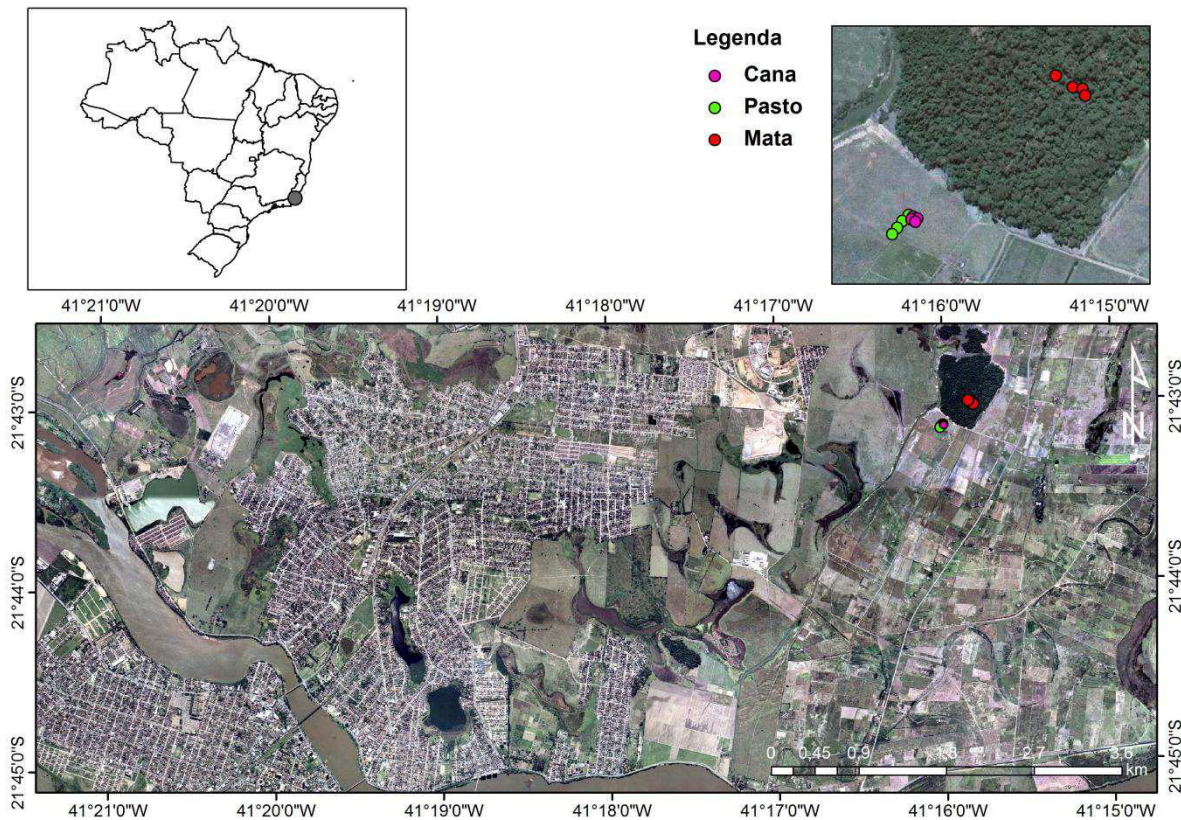


Figura 5: Pontos de coleta de solos e vegetação na bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul.

4.2. O manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul

O estuário do rio Paraíba do Sul é classificado como um delta em forma de cúspide caracterizado pelo desenvolvimento de cristas de praia nos lados do canal. Possui uma saída principal na região de Atafona (Município de São João da Barra, RJ) e outra secundária ao norte da desembocadura, nas proximidades de Gargaú (Município de São Francisco do Itabapoana, RJ), apresentando uma planície formada por uma sucessão de faixas arenosas alongadas que apresentam limites, largura e extensões variáveis intercaladas por terrenos superficialmente argilosos, onde se desenvolvem áreas de manguezal (Costa,

1994). O presente estudo foi conduzido no manguezal de Gargaú, localizado no estuário secundário (**Figura 6**).

Bernini e Rezende (2004) estudaram a estrutura da vegetação em dois bosques de mangue no estuário do rio Paraíba do Sul e demonstraram que a altura média das árvores variou de 6,91 a 11,8 m, o DAP (diâmetro na altura do peito) médio variou de 6,29 a 16,7 cm, a área basal média variou de de 15,1 a 51,7 m² ha⁻¹ e a densidade média variou de 1.920 a 3.400 troncos ha⁻¹, sendo *Avicennia germinans* a espécie dominante nos dois bosques analisados.

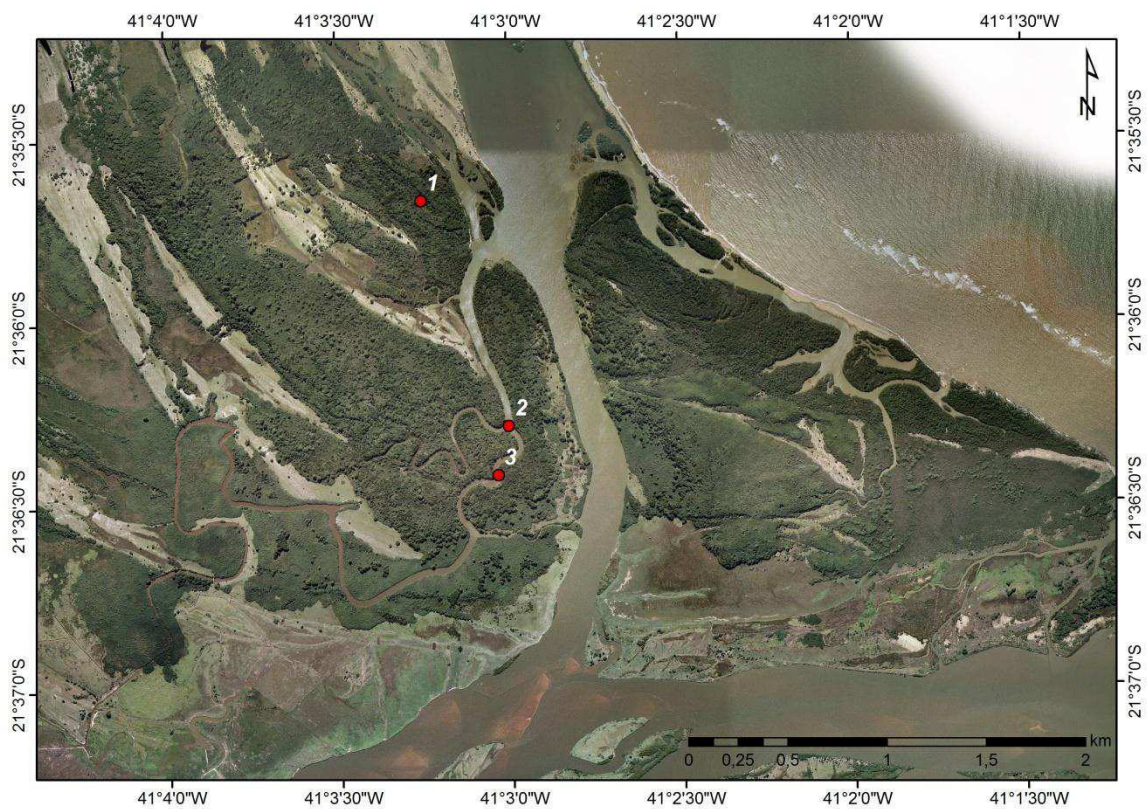


Figura 6: Localização dos sítios de estudo no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul - Gargaú (Sítio 1: Floresta monodominante de *Laguncularia racemosa*; Sítio 2: Floresta monodominante de *Rhizophora mangle* e Sítio 3: Floresta monodominante de *Avicennia germinans*).

O manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul possui aproximadamente 800 ha, e sua floresta é constituída por *A. germinans*,

Laguncularia racemosa e *Rhizophora mangle*. A área tem sido alvo de freqüentes ações de degradação, como atividade extrativista de árvores para geração de energia, obtenção de caibros para a construção civil, confecção de cercas e tutores de cultivo de maracujá, invasão da pecuária, urbanização (principalmente nas localidades de Gargaú e Atafona), obras de dragagem efetuadas no canal principal e abertura de novos canais (Bernini e Rezende, 2004).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Amostragem

5.1.1. Solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul

A coleta de solos e vegetação da bacia de drenagem ocorreu em março de 2009. Em cada área estudada (pastagem, plantação de cana-de-açúcar e fragmento de floresta atlântica aluvial decidual) foi feito um transecto de 40 m, onde a cada 10 m foram coletados amostra de vegetal (folhas) e solo. Os solos superficiais (0 a 10 cm) foram coletados a cada 10 m com auxílio de trado de aço inoxidável com lâminas helicoidais. As vegetações características de pastagem (a gramínea *Brachiaria decumbens*) e de cana-de-açúcar foram coletadas em pontos a cada 10 m. As espécies da vegetação de mata cujas folhas foram coletadas para este estudo foram *Guapira opposita*, *Gallesia integriflora*, *Celtis* sp., *Coccoloba* sp., *Casearea decandra*, *Guarea macrophylla*, *Cupania racemosa*, *Simira viridiflora*, *Gomidesia* sp., *Terminalia* sp., *Pradosia* sp. e *Bombacopsis* sp.. Carvalho *et al.* (2006) determinaram o valor de importância para 30 espécies de uma floresta de baixada aluvial. Segundo estes autores, o valor de importância (VI) é a combinação dos valores fitossociológicos relativos de cada espécie, com finalidade de atribuir um valor para elas dentro da comunidade vegetal a que pertencem. Os autores encontraram valor de importância para as espécies *Guapira opposita* (12,02), *Gallesia integriflora* (11,82), *Celtis iguanaeus* (4,34), *Coccoloba* sp. (4,26) e *Casearea sylvestris* (3,88). As espécies coletadas na Mata

do Bom Jesus (Campos dos Goytacazes, RJ) foram identificadas no Herbário da Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF. Com o auxílio de um podão foram coletadas em torno de 20 folhas de cada espécie.

O material coletado foi submetido à secagem em estufa a 60 °C até peso constante. Para as amostras de cana-de-açúcar, gramíneas e vegetação de mata foram moídas as folhas. As amostras de solo e vegetação foram acondicionadas em sacos de plástico e papel, respectivamente. As amostras de solo foram peneiradas em peneira de aço inox de 2,0 mm e liofilizadas antes das determinações de fenóis de lignina, composição elementar e isotópica.

5.1.2. Sedimentos e vegetação do manguezal

Em cada bosque monoespecífico de *L. racemosa*, *A. germinans* e *R. mangle*, em fevereiro de 2009, foram alocadas quatro parcelas de 10 x 10 m, eqüidistantes em 30 m e paralelas à margem do rio. Os sedimentos superficiais (0 a 10 cm) foram coletados durante a baixa-mar em quatro pontos aleatórios, em cada parcela. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos e transportadas sob refrigeração para o LCA-UENF, onde foram congeladas para posteriores análises. Nas amostras de sedimento foram feitas a remoção de fragmentos grosseiros e pedaços de raízes em peneira de aço inox de 2,0 mm. Após este procedimento o sedimento foi liofilizado.

As amostras de vegetação foram coletadas em quatro árvores distribuídas em cada parcela, sendo selecionadas as árvores que estavam próximas aos sedimentos coletados. Folhas verdes e senescentes, galho, casca, fruto e raízes grossas e finas foram coletados, acondicionados em sacos plásticos e levados ao LCA. Foram consideradas folhas senescentes aquelas que apresentavam coloração amarelada. Os frutos foram encontrados para as espécies *Laguncularia racemosa* e *Avicennia germinans*. O propágulo foi apenas coletado para a espécie *Rhizophora mangle*. O material coletado foi submetido à secagem em estufa a 60 °C até peso constante. O material vegetal foi triturado em moinho de pá para as posteriores análises químicas.

Também foram coletadas folhas das espécies encontradas em área marginal ao canal fluvial como *Hybiscus pernambucensis*, *Dalbergia exastophila*, *Ecchornia crassipes*, *Salvinia auriculata*, *Cyperus* sp., *Panicum* sp., *Paspalum* sp., *Acrosticum aureum* e *Montrichardia arborescens*

5.2. Determinação dos fenóis derivados da lignina

5.2.1. Oxidação e extração dos fenóis derivados da lignina

Para a caracterização dos fenóis derivados da lignina em amostras de plantas e sedimentos foi utilizada a metodologia de Hedges e Ertel (1982) na qual a oxidação da lignina ocorre em meio alcalino com óxido de cobre (CuO). Este procedimento é capaz de quebrar a lignina em fragmentos de menor peso molecular.

Antes da oxidação, uma solução de NaOH 2 Mol/L foi borbulhada com N₂ para remover o oxigênio dissolvido da água, uma vez que o CuO deve ser o único agente oxidante presente na reação de oxidação. A quantidade de amostra que foi pesada dependeu do percentual de carbono orgânico contido na mesma e foi correspondente a aproximadamente 5 mg de carbono orgânico.

A amostra foi colocada em tubos apropriados para o microondas com 500 mg de CuO e 50 mg de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ * 6 H₂O. Na sequência foram adicionados ~15 mL de NaOH 2Mol/L borbulhado em N₂. Os tubos de reação foram preparados em ambiente inerte (câmara com fluxo de N₂). Em seguida, os tubos foram colocados em um carrossel instalado no microondas. A temperatura de oxidação foi 150 °C e o tempo de reação foi de 90 minutos.

Uma vez finalizadas as reações de oxidação, os tubos foram resfriados e removidos do microondas. Os conteúdos de cada tubo foram transferidos para tubos de centrífuga, os quais foram centrifugados a 2500 rpm por 10 minutos para separar os sólidos (amostra + CuO) da solução aquosa. O sobrenadante foi transferido para um frasco de 50 mL. Esta etapa de centrifugação foi repetida duas vezes após a adição de aproximadamente 5 mL de NaOH 2Mol/L em cada tubo de

centrífuga. Nesta etapa, quantidades conhecidas de padrão interno (etilvanilina e ácido trans-cinâmico) foram adicionadas em cada tubo.

A solução alcalina foi acidificada a pH 1 com adição de 4 mL de HCl concentrado em cada tubo. Depois da acidificação, um volume conhecido (6 a 8 mL) de acetato de etila foi adicionado em cada frasco. A extração da fase aquosa foi feita com o auxílio de um agitador de tubos durante 1 minuto. A fase orgânica (camada superior) foi transferida cuidadosamente para um segundo tubo usando uma pipeta *Pasteur*. Esta etapa foi repetida mais duas vezes para maximizar a recuperação do extrato orgânico. As amostras foram filtradas em NaSO₄ para remoção de resíduos de água e após este procedimento foram concentradas em rotavapor até aproximadamente 1 mL, transferidas para frascos âmbar de 2 mL e então evaporadas com N₂ até secar completamente. O extrato foi redissolvido em piridina e nesta etapa o padrão de recuperação foi adicionado no frasco (ácido 3,4-dimetoxibenzóico).

Antes da injeção no cromatógrafo, um volume de BSTFA + 1% TCMS (50 µL) foi adicionado em 50 µL de amostra no tubo para derivatização. Estes frascos foram aquecidos por 30 minutos a 60 °C. Foram injetados 1 µL de amostra no cromatógrafo (CG 2010 Shimadzu) para a determinação dos fenóis derivados da lignina.

5.2.2 Determinação dos fenóis da lignina em GC-FID

A análise dos fenóis de lignina foi realizada em cromatógrafo a gás equipado com detector por ionização em chama (GC-FID) (Shimadzu GC 2010). A coluna capilar empregada para a separação dos fenóis da lignina foi a DB-1 (30 m de comprimento × 0,32 mm de diâmetro interno × 1 µm de espessura do filme). A injeção de 1 µL de amostra foi realizada em injetor sem divisão de fluxo (*splitless* - fechamento da purga após 1 minuto) através de autoamostrador. O gás Hélio (grau de pureza 99,999%) foi utilizado como gás de arraste sob pressão constante (100 kPa). O gás auxiliar utilizado foi o N₂ com grau de pureza de 99,999% e fluxo de 30 mL min⁻¹. Os gases de sustentação da chama foram H₂ (grau de pureza

99,999%) e ar sintético (grau de pureza 99,999%). A vazão dos gases de sustentação da chama foi 40 mL min⁻¹ para o H₂ e 400 mL min⁻¹ para o ar sintético.

A temperatura inicial do forno do cromatógrafo foi ajustada em 100 °C, elevando-se a uma taxa de 4 °C min⁻¹ até 260 °C. Após atingir esta temperatura, a taxa de elevação passou a ser de 10 °C min⁻¹ até 300 °C, permanecendo nesta temperatura durante 10 minutos. As temperaturas do detector e do injetor foram ajustadas para 300 °C. O tempo de corrida total foi 54 minutos.

5.2.3 Controle de Qualidade

Para a quantificação dos compostos, soluções com diferentes concentrações (1 a 500 µg L⁻¹), foram injetadas para a determinação das curvas de calibração de seis níveis para cada analito de interesse. O coeficiente de determinação (R²) das curvas de calibração foi sempre igual ou maior que 0,995.

O limite de detecção médio do instrumento foi calculado levando-se em conta o menor nível de calibração (1 µg L⁻¹) e a concentração de carbono orgânico (CO) das amostras. Os limites de detecção médio (± desvio padrão) dos analitos vanilina, acetovanilona, ácido vanílico, siringaldeído, acetosiringona, ácido siríngico, ácido p-cumárico e ácido ferúlico, determinados neste trabalho encontram-se na **Tabela 1**.

Tabela 1: Limite detecção ($\mu\text{g}/100\text{mg CO}$) médio dos compostos avaliados neste estudo. Valores indicam média \pm desvio (n=190)

Compostos	Limite de Detecção
Vanilina	19,37 \pm 1,68
Acetovanilona	19,37 \pm 1,68
Ácido vanílico	19,37 \pm 1,68
Siringaldeído	19,37 \pm 1,68
Acetosiringona	19,37 \pm 1,68
Ácido siríngico	19,37 \pm 1,68
Ácido trans-p-cumárico	19,37 \pm 1,68
Ácido trans-ferúlico	19,37 \pm 1,68

A recuperação média dos padrões internos neste trabalho foi 80 \pm 11,7% (média \pm desvio padrão) para o ácido trans-cinâmico e 76 \pm 17% para a etilvanilina.

Em cada lote de análise, foram inseridos branco analítico para avaliar possível contaminação durante o procedimento analítico e um material de referência interno do LCA para a determinação dos fenóis de lignina, uma vez que estes materiais possuem concentração conhecida dos analitos de interesse. Em cada lote de análise também foi adicionado o controle analítico que tem como objetivo avaliar a recuperação dos padrões internos. Ressalta-se que nos brancos analíticos não foram observados picos que possam ser relacionados com possível contaminação em laboratório.

5.3. Determinação de composição elementar e isotópica

Antes das determinações de composição elementar e isotópica, as amostras de vegetação e sedimentos foram maceradas e pesadas em balança analítica (4 casas decimais) dentro de cápsulas de estanho. Para sedimentos e solos foi pesado em torno de 8 mg e para as amostras de vegetação foi pesado em torno de 2 mg.

As amostras de sedimento passaram por processo de remoção dos carbonatos com HCl (0,5 N). O carbono orgânico e o nitrogênio total foram determinados pelo analisador CHNS-O (Carlo Erba). O método consiste na

combustão do material e análise dos gases gerados por condutividade térmica. As composições isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram determinadas por espectrometria de massas (Finnigan Delta Plus) no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA-USP. O limite de precisão analítica para o carbono foi 0,01% e para o nitrogênio foi de 0,005%.

A composição isotópica do carbono é comumente expressa pela relação entre a concentração de átomos de ^{13}C sobre a concentração de átomos de ^{12}C presentes em uma amostra. Como essa relação é normalmente muito pequena, para facilitar comparações, foi criada a notação “ δ ”, expressa na forma de partes por mil (‰), que é definida pela equação: $\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{AMOSTRA}} - R_{\text{PADRÃO}}) \times 1000 / R_{\text{PADRÃO}}$, onde: R_{AMOSTRA} é a relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e o $R_{\text{PADRÃO}}$ é a relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do padrão universalmente considerado (PDB = Pee Dee Belemnite). Este é distribuído pelo NBS (National Bureau of Standards) com o conteúdo de ^{13}C sendo igual a $\delta^{13}\text{C}$ NBS-20/PDB = -1,06. Como o material biológico geralmente tem uma relação isotópica menor que a relação isotópica do padrão, o valor de “ δ ” torna-se negativo.

5.4 Análises estatísticas

Inicialmente, foi realizada uma análise descritiva (média e desvio padrão) dos dados de composição elementar e isotópica e dos fenóis de lignina e suas razões. As premissas da análise de variância (homoscedasticidade e normalidade) foram checadas através do programa estatístico *Past* (versão 1.99).

A análise de variância simples (ANOVA *One-Way*), seguida do teste de *Tukey* foi usada para avaliar as diferenças entre as médias dos parâmetros entre as espécies. Para as amostras nas quais as premissas da análise de variância foram violadas realizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Os testes para as análises paramétricas e não paramétricas foram realizadas no programa *Past* (versão 1.99). As diferenças foram consideradas significativas para $p < 0,05$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do material de referência interna do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA)

A metodologia para extração dos fenóis de lignina do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) foi desenvolvida com base no método de Hedges e Ertel (1982) adaptado por Goñi e Montgomery (2000) que otimiza a reação de oxidação diminuindo o seu tempo de 3h para 1,5 h, utilizando microondas ao invés de bombas. Para a otimização da metodologia de extração dos fenóis de lignina no LCA, o material de referência utilizado foi uma amostra de sedimento de um lago localizado na costa oeste dos Estados Unidos (*Lake Washington Standard Mud* – LWSM). O protocolo inicial de extração dos fenóis de lignina foi desenvolvido no Laboratório de Ciências Ambientais - UENF, sob a supervisão do Dr. Gilvan Yogui.

Verificou-se após algumas extrações utilizando o material de referência padrão (Sedimento do Lago Washington - LWSM) que a recuperação dos fenóis de lignina nestas amostras era influenciada pela quantidade de carbono orgânico no microondas. A regressão linear simples (Modelo I, método dos mínimos quadrados) revelou uma relação linear significativa entre a quantidade de carbono orgânico oxidada no forno de microondas (variável independente) e a recuperação total de fenóis de lignina no sedimento de referência do Lago Washington (variável dependente) ($n = 5$, $F = 69,5$, $p < 0,005$) (**Figura 7**).

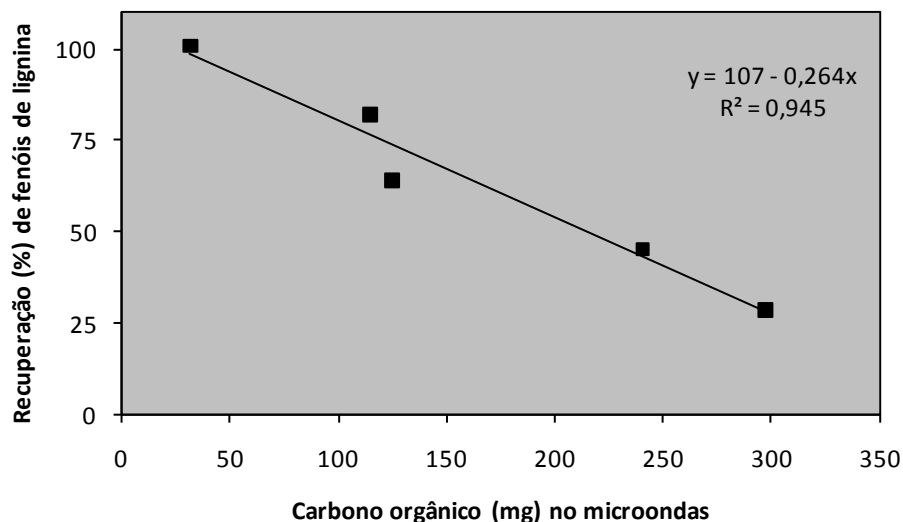


Figura 7. Relação entre a quantidade de carbono orgânico (mg) no forno de microondas durante a reação de oxidação e a recuperação (%) do total de fenóis de lignina no material de referência (LWSM). Onde: x = quantidade de carbono orgânico (mg) e y = recuperação dos fenóis de lignina (%)

A regressão linear revela que a quantidade de carbono orgânico no forno de microondas é inversamente proporcional à recuperação do total de fenóis de lignina na amostra de sedimento de referência do Lago Washington. A partir desta equação é possível concluir que a quantidade de energia microondas disponível para fragmentar a lignina será sempre igual. Porém, quanto maior a quantidade de carbono orgânico dentro do forno, menor será a energia disponível para fragmentar o polímero de lignina (Yogui et al., em preparação).

A **Tabela 2** compara os parâmetros da lignina em análises de um mesmo sedimento de referência (LWSM) realizadas no Laboratório de Ciências Ambientais e dados encontrados na literatura (Requejo *et al.*, 1986; Goñi e Montgomery, 2000). De uma maneira geral, os resultados obtidos neste estudo estão dentro da faixa encontrada na literatura. Isso mostra que os dados obtidos na otimização da metodologia no LCA são coerentes para a análise de fenóis marcadores de lignina.

Tabela 2. Comparação dos parâmetros de lignina em sedimento de referência (LWSM). Valores normalizados para 100 miligramas de carbono orgânico (mg/100 mg CO). Os resultados da literatura representam a faixa de valores encontrada por diversos autores.

Analito	Presente Estudo	Literatura
V (fenóis vanílicos)	1,33 ± 0,22	0,92 - 1,47
S (fenóis siríngicos)	0,62 ± 0,05	0,37 - 0,71
C (fenóis cinâmicos)	0,24 ± 0,04	0,15 - 0,22
∧8 (Total = V + S + C)	2,20 ± 0,32	1,50 - 2,40
C/V	0,18 ± 0,00	0,12 - 0,24
S/V	0,47 ± 0,04	0,32 - 0,49
(Ac/Al) _v	0,33 ± 0,01	0,37 - 0,47
(Ac/Al) _s	0,51 ± 0,10	0,29 - 0,53

Hedges e Ertel (1982), na década de 80, certificaram o Sedimento do Lago Washington (LWSM) como material de referência para as análises dos fenóis derivados da lignina. No entanto, o estoque disponível deste material de referência certificado está esgotado. A qualidade analítica da metodologia empregada no LCA foi inicialmente testada com material o LWSM, conforme mostrado acima. Em seguida foram realizadas várias determinações de fenóis derivados da lignina em amostras de referência do LCA com o intuito de certificá-las como material de referência interna para posterior utilização em lotes de análise e intercalibração de laboratórios. Os materiais de referência interna apresentam valores de concentração “alvo” dos analitos de interesse e uma vez incluídos no lote de análise permitem verificar a confiabilidade dos resultados.

Os materiais de referência interna caracterizados neste estudo são duas amostras de sedimento (sedimento de manguezal e banco de lama) e duas de solo (pasto e cana-de-açúcar) (**Tabela 3**). Os sedimentos foram coletados no estuário do Rio Paraíba do Sul (RPS), enquanto as amostras de solo são provenientes da porção inferior da bacia do RPS no Norte Fluminense. O procedimento de coleta e preparação das amostras de referência está descrito em Pereira (2006).

Tabela 3: Coordenadas geográficas dos locais de amostragem e teor de carbono orgânico dos materiais de referência interna do Laboratório de Ciências Ambientais da UENF. Os valores representam média \pm desvio padrão ($n = 4$).Fonte: PEREIRA (2006).

Material de Referência Interna	Coordenadas	Carbono Orgânico (%)
<i>Sedimento</i>		
Banco de Lama	21° 36' S, 041° 01' W	1,92 \pm 0,05
Manguezal	21° 36' S, 041° 13' W	3,25 \pm 0,11
<i>Solo</i>		
Pasto	21° 47' S, 041° 32' W	11,07 \pm 0,35
Plantação de cana	21° 47' S, 041° 31' W	1,92 \pm 0,08

Os resultados na **Tabela 4** mostram a caracterização dos fenóis derivados da lignina nas amostras de referência interna do LCA. Os valores de concentração - normalizados em relação ao conteúdo de carbono orgânico - estão expressos em miligramas (mg) de fenol de lignina por 100 miligramas (mg) de carbono orgânico. Esta unidade de concentração é comumente usada na interpretação dos marcadores de lignina e reflete o percentual de um composto em relação ao carbono orgânico total da amostra. Tal normalização também corrige a variabilidade da composição dos fenóis de lignina atribuída aos sedimentos e solos com diferentes composições granulométricas.

Os resultados das extrações realizadas com os materiais de referência interna do LCA indicam que os sedimentos (banco de lama e manguezal) possuem maior concentração de fenóis de lignina comparados às amostras de solos (**Tabela 4**). Esta maior concentração, evidenciada pelo valor de **$\lambda 8$** , deve-se à importante participação da vegetação de manguezal na formação dos depósitos sedimentares. Além disso, o ambiente redutor preserva a matéria orgânica nos sedimentos de manguezal. Ressalta-se que o parâmetro **$\lambda 8$** corresponde ao somatório dos fenóis vanílicos (V), siríngicos (S) e cinâmicos (C). Os valores de **$\lambda 8$** encontrados para os sedimentos do RPS foram maiores que os valores encontrados por Rangel (2011) nos sedimentos de manguezal

do rio das Ostras (2,95 mg/100mgCO) e do rio São João (3,35 mg/100mgCO). Segundo Rangel (2011), os valores de $\lambda 8$ observados nos sedimentos da porção de manguezal do rio das Ostras e do rio São João deve-se à contribuição de material lenhoso de angiospermas

Tabela 4. Concentração média (\pm desvio padrão) de fenóis derivados da lignina em solos (plantação de cana-de-açúcar e pasto) e sedimentos (banco de lama e manguezal) da região costeira do norte fluminense. A unidade de concentração está expressa em mg/100 mg CO e a média refere-se a análise de 6 amostras de cada material.

Parâmetro	Banco de Lama	Manguezal	Pasto	Plantação de Cana
Vanilina	1,12 \pm 0,13	0,91 \pm 0,19	0,32 \pm 0,01	0,24 \pm 0,02
Acetovanilona	0,29 \pm 0,03	0,21 \pm 0,04	0,19 \pm 0,02	0,12 \pm 0,01
Ácido Vanílico	0,38 \pm 0,06	0,68 \pm 0,06	0,26 \pm 0,03	0,18 \pm 0,02
V	1,79\pm0,20	1,81\pm0,28	0,78\pm0,05	0,54\pm0,05
Siringaldeído	1,42 \pm 0,15	1,40 \pm 0,13	0,35 \pm 0,06	0,48 \pm 0,15
Acetosiringona	0,39 \pm 0,03	0,29 \pm 0,04	0,32 \pm 0,03	0,15 \pm 0,01
Ácido Siringico	0,36 \pm 0,04	0,26 \pm 0,05	0,19 \pm 0,02	0,14 \pm 0,02
S	2,17\pm0,22	1,94\pm0,21	0,87\pm0,11	0,76\pm0,16
Ácido trans-p-cumárico	0,41 \pm 0,02	0,46 \pm 0,01	0,35 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01
Ácido trans-ferúlico	0,22 \pm 0,02	0,23 \pm 0,01	0,29 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01
C	0,63\pm0,02	0,69\pm0,03	0,64\pm0,02	0,27 \pm 0,01
$\lambda 8$ (V+S+C)	4,59\pm0,42	4,43\pm0,51	2,27\pm0,11	1,59\pm0,21
<i>Razão entre parâmetros</i>				
C/V	0,36 \pm 0,06	0,38 \pm 0,05	0,82 \pm 0,05	0,50 \pm 0,03
S/V	1,22 \pm 0,06	1,08 \pm 0,05	1,11 \pm 0,14	1,41 \pm 0,21
(Ac/Al)v	0,34 \pm 0,01	0,77 \pm 0,12	0,81 \pm 0,08	0,74 \pm 0,02
(Ac/Al)s	0,25 \pm 0,01	0,18 \pm 0,02	0,56 \pm 0,06	0,31 \pm 0,06

A bacia do rio Paraíba do Sul (RPS) apresenta histórico de mudança no uso da terra a partir do século XVI. A economia da região Norte Fluminense está historicamente associada ao cultivo da cana-de-açúcar, mas as pastagens predominam ao longo da bacia de drenagem do RPS. O valor de $\lambda 8$ encontrado para o solo de plantação de cana-de-açúcar (1,59 mg/100mgCO)

foi menor que o valor observado para solo de pasto (2,27 mg/100mgCO). De acordo com Thevenot *et al.* (2010) a contribuição de lignina para os solos varia de acordo com a vegetação presente, refletindo uma preservação parcial dos padrões de lignina característicos destas plantas.

As amostras de solo (pasto e plantação de cana-de-açúcar) apresentaram razões C/V mais elevadas do que as amostras de sedimento do RPS (manguezal e banco de lama). Isso está relacionado à cobertura vegetal de gramíneas nesses solos que são utilizados para atividades agropecuárias (**Figura 8**). Verificou-se que todas as amostras do material de referência interno apresentaram razão S/V maior que 1, tipificando a contribuição de angiospermas (Hedges e Mann, 1979). A razão entre ácidos e aldeídos de fenóis vanílicos (ácido vanílico/vanilina) e siríngicos (ácido siríngico/siringaldeído) pode ser usada para avaliar o estado diagenético do material sedimentar (Hedges *et al.*, 1988). Na **Figura 8** foi destacada a variação para o indicativo de fontes da literatura (Hedges e Mann, 1979) e do presente estudo (linhas tracejadas). Verifica-se que a variação dos indicativos de fontes para os materiais de referência interno do LCA inserem-se na faixa descrita na literatura.

De uma maneira geral, as razões entre ácidos e aldeídos dos fenóis vanílicos e siríngicos foram mais elevadas nas amostras de solo do que nas amostras de sedimento, demonstrando que as transformações da matéria orgânica, mediadas por microrganismos, tem início nos solos (**Figura 9**).

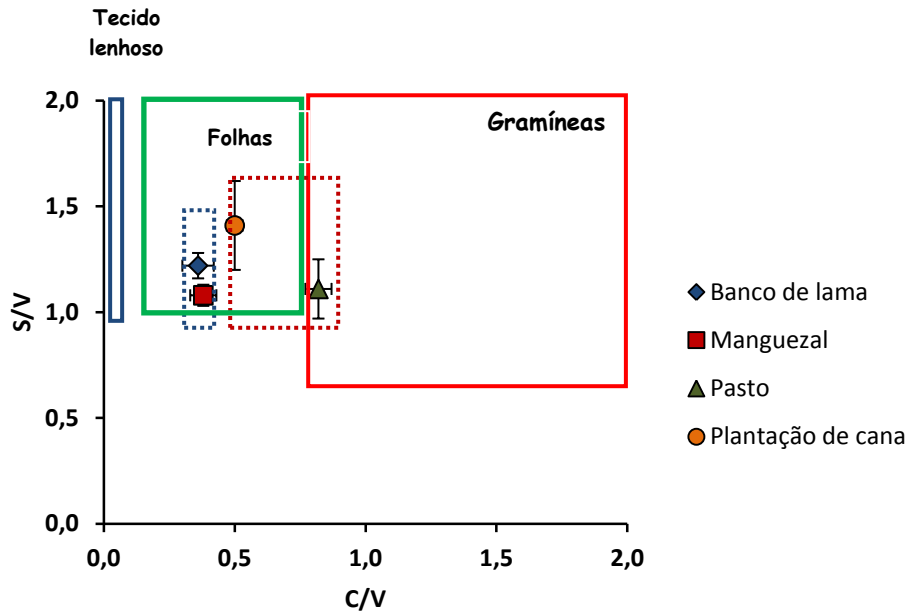


Figura 8: Relação entre as razões S/V e C/V para os materiais de referência interna do LCA. As caixas em azul, verde e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes segundo Hedges e Mann (1979) e as caixas com linhas tracejadas mostram a variação para os materiais de referência interno do LCA (n=6).

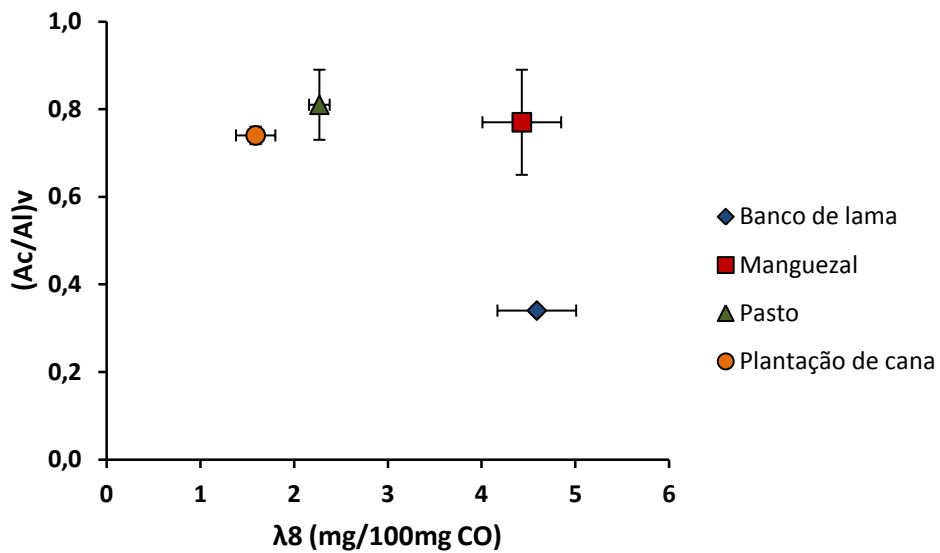


Figura 9: Relação da razão (Ac/Al)v e $\lambda 8$ (S+V+C) para as amostras de material de referência interna do LCA (n=6).

Os resultados dos materiais de referência interna do LCA estão condizentes com o esperado para cada tipo de amostra. Louchouart *et al.* (2010) testaram uma série de materiais de referência padrão com o intuito de propô-los como referência para avaliar a qualidade analítica do procedimento de oxidação com CuO por diferentes laboratórios e métodos analíticos. Os materiais testados por estes autores são certificados para diversos constituintes orgânicos e a concentração dos produtos da oxidação da lignina representam fontes típicas de matéria orgânica terrestre em ambientes aquáticos. De acordo com os autores citados acima, a variedade de padrões certificados proporciona um ponto de partida para a verificação dos produtos da oxidação da lignina em matrizes ambientais que variam de alto conteúdo de minerais (como os sedimentos) a alto conteúdo de matéria orgânica. Porém, o alto custo destes materiais certificados dificulta a aquisição dos mesmos, o que torna a preparação de materiais de referência interna para os laboratórios uma etapa fundamental para o controle analítico das suas atividades de rotina.

De acordo com os resultados discutidos acima, sugere-se que os materiais de referência interna do LCA podem continuar sendo usados no controle de qualidade de lotes analíticos com a finalidade de verificar a exatidão e precisão das análises químicas.

6.2. Caracterização molecular das fontes de matéria orgânica da porção terrestre do rio Paraíba do Sul

6.2.1. Composição elementar e isotópica

Os valores médios das composições elementar e isotópica das amostras de vegetação e solos da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul são mostradas na **Tabela 5**. Em relação à vegetação considerada como fonte de matéria orgânica para os solos coletados, o maior teor de carbono orgânico (Corg) foi observado para a vegetação de cana-de-açúcar ($46,8 \pm 2,47\%$), seguida da vegetação de pastagem (*Brachiaria decumbens*) ($42,5 \pm 0,23\%$) e vegetação de mata ($40,9 \pm 8,31\%$). Ressalta-se que a vegetação de mata diferiu estatisticamente da vegetação de cana-de-açúcar e pastagem ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*).

Calasans (1998) também verificou maior teor de Corg para vegetação de cana-de-açúcar (42,6%), seguida da vegetação de pastagem (37,1%). Em relação ao nitrogênio total (Nt), a vegetação de mata apresentou maior teor ($1,89 \pm 0,88\%$), diferindo significativamente ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*) da vegetação de cana-de-açúcar ($1,09 \pm 0,07\%$).

A razão $(C/N)_a$ foi maior para vegetação de cana-de-açúcar (42,8), seguida pela vegetação de mata (29,6) e a menor razão $(C/N)_a$ foi verificada para a vegetação de pastagem (24). A composição isotópica média da vegetação de mata foi a mais leve, sendo característica da vegetação com metabolismo C_3 ($-31,3 \pm 1,42\text{‰}$) (Martinelli *et al.*, 1999). Já a vegetação de pastagem e cana-de-açúcar apresentaram valores próximos ($-12,4 \pm 0,13\text{‰}$ e $-12,8 \pm 0,21\text{‰}$, respectivamente), sendo características de vegetação com metabolismo C_4 (**Figura 10**).

Dentre as espécies de mata (**Tabela 6**), *Pradosia* sp. apresentou maior teor de Corg (48,9%) e *Gallesia integriflora* exibiu maior teor de Nt (3,09%). A espécie *Gomidesia* sp. apresentou uma razão $\delta^{13}C$ mais leve ($-33,3\text{‰}$), enquanto que *Celtis* sp. apresentou a composição isotópica mais pesada ($-28,2\text{‰}$) e a maior razão $(C/N)_a$ (110).

Tabela 5: Conteúdos de carbono (%) e nitrogênio (%), razão (C/N)_a e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰) dos solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Os valores indicam média \pm desvio padrão (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata). Letras diferentes indicam diferenças significativas (p < 0,05; *Teste de Tukey*) entre os diferentes tipos de solo e vegetação.

Amostras	C (%)	N (%)	(C/N)_a	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Vegetação de pastagem	42,5 \pm 0,23 ab	1,81 \pm 0,32 a	24,0 \pm 4,34 b	-12,4 \pm 0,13 b	5,88 \pm 0,84 a
Vegetação de cana-de-açúcar	46,8 \pm 2,47 b	1,09 \pm 0,07 b	42,8 \pm 1,26 b	-12,8 \pm 0,21 b	4,40 \pm 9,90 a
Vegetação de mata	40,9 \pm 8,31 a	1,89 \pm 0,88 a	29,6 \pm 2,58 a	-31,3 \pm 1,42 a	4,41 \pm 3,76 a
Solo de pastagem	1,95 \pm 0,32 c	0,16 \pm 0,03 c	12,5 \pm 1,07 ab	-17,1 \pm 1,10 b	4,30 \pm 0,50 b
Solo de cana-de-açúcar	0,96 \pm 0,21 b	0,08 \pm 0,02 b	12,4 \pm 0,15 b	-18,0 \pm 0,74 b	4,56 \pm 1,14 b
Solo de mata	2,86 \pm 0,25 a	0,29 \pm 0,03 a	9,9 \pm 0,79 a	-25,6 \pm 0,48 a	9,14 \pm 1,13 a

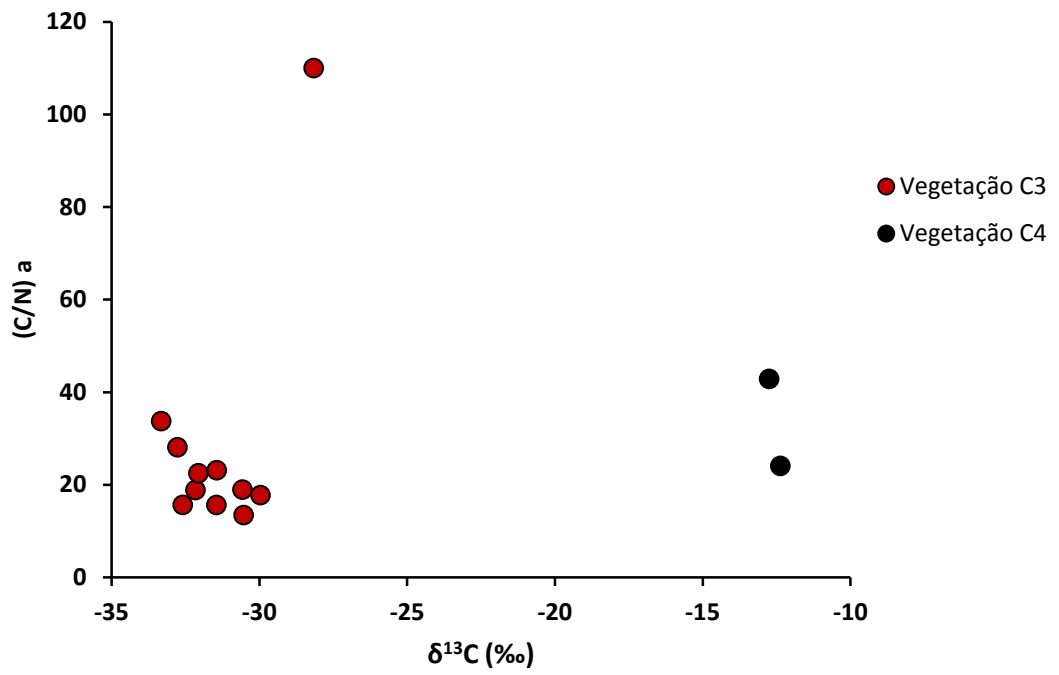


Figura 10: Relação entre a razão C/N e composição isotópica da vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul.

Tabela 6: Conteúdos de carbono (%) e nitrogênio (%), razão C/N e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰) das espécies de mata da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul.

Amostras	C (%)	N (%)	(C/N)_a	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
<i>Bombacopsis</i> sp.	43,7	2,79	15,6	-32,5	0,56
<i>Pradosia</i> sp.	48,9	2,59	18,8	-32,1	0,60
<i>Coccoloba</i> sp.	40,9	1,82	22,4	-32,0	4,22
<i>Celtis</i> sp.	40,6	0,37	110	-28,1	0,39
<i>Terminalia</i> sp.	40,3	2,13	18,9	-30,5	3,45
<i>Gomidesia</i> sp.	45,9	1,36	33,7	-33,3	1,95
<i>Casearea silvestris</i>	44,3	0,92	48,2	-31,4	3,15
<i>Simura viridiflora</i>	43,1	3,08	13,9	-30,7	5,28
<i>Cupania racemosa</i>	47,0	2,65	17,7	-29,9	3,81
<i>Guarea macrophylla</i>	47,4	2,05	23,1	-31,4	2,07
<i>Guapira opposita</i>	38,4	1,37	28,1	-32,7	7,04
<i>Gallesia integriflora</i>	41,5	3,09	13,4	-30,5	11,45

Em relação aos solos coletados, o teor de carbono orgânico (Corg) foi significativamente maior ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*) para solo de mata ($2,86 \pm 0,25\%$), seguido pelo solo de pastagem ($1,95 \pm 0,32\%$) e solo de cana-de-açúcar ($0,96 \pm 0,21\%$). O teor de nitrogênio total (Nt) também foi maior para o solo de mata ($0,29 \pm 0,03\%$), que diferiu significativamente ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*) do solo de cana-de-açúcar ($0,08 \pm 0,02\%$) e pastagem ($0,16 \pm 0,03\%$).

De acordo com Rumpel *et al.* (2009), a transformação de áreas de vegetação natural em áreas de cultivo implica mudanças na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas, uma vez que podem acelerar a erosão e as perdas de solo por escoamento, alterar o número e o tipo de organismos, e interferir na dinâmica da matéria orgânica do solo. Os dados deste estudo corroboram esta observação, pois verificou-se a redução do teor de Corg dos solos de mata para o solo de cana-de-açúcar. Esta redução pode estar relacionada possivelmente à queima da cana-de-açúcar, reduzindo o estoque de carbono orgânico para os solos. Feigl *et al.* (1995), por sua vez, observaram em estudo de solos da Bacia Amazônica que a conversão da floresta nativa por pastagem aumentou as concentrações de Corg e Nt nas camadas superficiais do solo.

Os solos superficiais de cana-de-açúcar ($12,4 \pm 0,15$) e pastagem ($12,5 \pm 1,07$) mostraram valores similares da razão $(C/N)_a$, diferindo estatisticamente ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*) do solo de mata ($9,9 \pm 0,79$). Para a composição isotópica do carbono, observa-se uma maior participação do ^{12}C na matéria orgânica do solo de mata ($-25,6 \pm 0,48\%$) em comparação ao solo de pastagem ($-17,1 \pm 1,10\%$) e de plantação de cana-de-açúcar ($-18,0 \pm 0,74\%$), sendo esta diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$; *Teste de Tukey*). O $\delta^{15}N$ não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) entre os diferentes usos do solo, embora o solo de mata tenha apresentado maior valor médio ($9,14 \pm 1,13\%$) para este parâmetro.

Alguns trabalhos de caracterização de solos sob diferentes usos da terra foram realizados na região Norte Fluminense (Calasans, 1998; Mazurec, 2003; Ribas *et al.*, 2008) (**Tabela 7**). Mazurec (2003), em estudo do efeito da substituição de uma Mata Atlântica nativa na Serra do Imbé por pastagem e plantação de cana-de-açúcar, observou que após a substituição de 30 anos para pastagem e 60 anos para plantação houve uma redução no estoque de

carbono nos solos avaliados. Segundo este autor, a participação da biomassa C_4 foi evidente na alteração da qualidade da matéria orgânica, uma vez que verificou-se nestes solos a composição isotópica característica de mistura de fontes.

Calasans (1998) também verificou maiores valores de Corg e Nt para solo de pastagem e cana-de-açúcar do sistema flúvio-lacustre Lagoa de Cima, RJ. De acordo com esta autora, os maiores conteúdos de Corg observados nos solos de pasto podem ser devidos à incorporação da matéria orgânica das raízes das gramíneas. Já para os solos de cana-de-açúcar, os maiores teores de Corg podem ter sido resultado da permanência das cinzas geradas pela queima da cana-de-açúcar. Ribas *et al.* (2008) avaliaram a qualidade e o potencial de lixiviação de carbono em sistemas solo-cobertura em áreas adjacentes à área de proteção ambiental Lagoa de Cima, Campos dos Goytacazes-RJ, e observaram menor teor de Corg e Nt para os solos de mata remanescente, devido a menor área superficial destes solos, o que pode ter ocasionado maior lixiviação.

A razão $(C/N)_a$ dos solos apresentou valores inferiores quando comparada aos demais trabalhos. A tendência de diminuição da composição elementar dos solos ocorre à medida que a decomposição avança, fazendo com que o teor de N aumente devido à imobilização bacteriana. A composição isotópica do solo de mata, cana-de-açúcar e pastagem da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul apresentou valores próximos aos encontrados nos estudos de solos do Norte Fluminense.

Tabela 7: Teores de carbono orgânico (%), nitrogênio total (%) e composição isotópica em solos com diferentes coberturas da Região Norte Fluminense.

Solos-cobertura	C (%)	N (%)	(C/N)_a	δ¹³C	Referência
Mata	2,23	0,16	13,4	-26,8	Calasans (1998)
	2,78	0,23	11,5	-27,5	Mazurec (2003)
	2,36	0,12	19,6	-	Ribas <i>et al.</i> (2008)
	2,86	0,29	9,90	-25,5	<u>este estudo</u>
Cana-de-açúcar	2,61	0,20	16,9	-19,1	Calasans (1998)
	1,41	0,10	14,0	-17,7	Mazurec (2003)
	4,95	0,27	18,3	-	Ribas <i>et al.</i> (2008)
	0,96	0,08	12,4	-18,0	<u>este estudo</u>
Pastagem	2,86	0,23	15,4	-22,2	Calasans (1998)
	2,13	0,15	13,2	-19,2	Mazurec (2003)
	4,12	0,26	15,8	-	Ribas <i>et al.</i> (2008)
	1,95	0,16	12,5	-17,1	<u>este estudo</u>

Comparando-se a composição elementar das fontes de matéria orgânica e solos, observou-se uma diminuição da razão (C/N)_a dos solos em relação às suas fontes. Isso pode estar relacionado ao aumento da degradação da matéria orgânica destes solos com imobilização de N e atividade microbiana que também fixa N na matéria orgânica dos solos. Verifica-se ainda, que os solos de pastagem e cana-de-açúcar apresentaram composição isotópica variando de -16,2‰ a -18,7‰, refletindo a combinação das fontes: vegetação atual (C4) e a vegetação de mata (C3) (**Figura 11**).

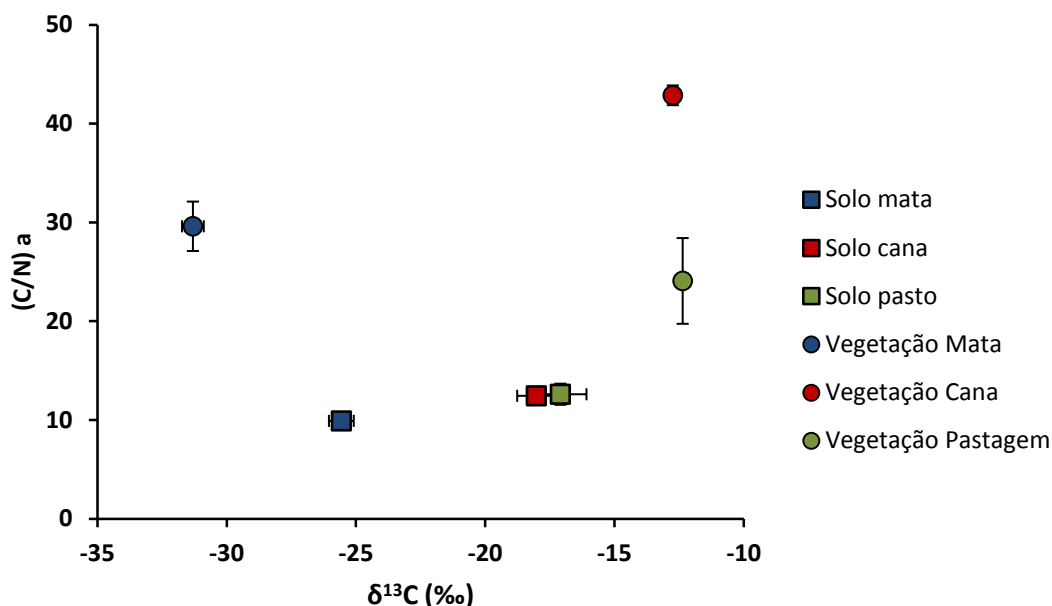


Figura 11: Relação entre razão $(\text{C/N})_a$ e composição isotópica de solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul ($n = 4$ para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; $n = 12$ para a vegetação de mata).

6.2.2 Fenóis derivados da oxidação alcalina da lignina

A **Figura 12** mostra a abundância dos grupos fenólicos nos solos sob diferentes coberturas vegetais (eixo Y primário, lado esquerdo do gráfico) e na vegetação (eixo Y secundário, lado direito do gráfico). Em relação à vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, os três tipos de cobertura vegetal diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*) para o somatório total dos fenóis de lignina ($S + V + C = \lambda 8$). A maior concentração de lignina foi verificada na cana-de-açúcar ($10,0 \pm 1,20 \text{ mg}/100\text{mgCO}$), seguida da gramínea de pastagem, *Brachiaria decumbens* ($6,70 \pm 0,58 \text{ mg}/100\text{mgCO}$) e vegetação de mata ($3,94 \pm 1,22 \text{ mg}/100\text{mgCO}$) (**Tabela 8**). Para as vegetações de cana-de-açúcar e pastagem o grupo dos fenóis cinâmicos (C) apresentou maior concentração ($4,66 \pm 0,40$ e $3,63 \pm 0,30 \text{ mg}/100\text{mgCO}$, respectivamente), sendo o ácido *trans-p*-cumárico com maior contribuição ($2,97 \pm 0,23 \text{ mg}/100\text{mgCO}$ para cana-de-açúcar e $1,93 \pm 0,14 \text{ mg}/100\text{mgCO}$ para pastagem). Moléculas orgânicas derivadas de plantas vasculares são as principais fontes de matéria orgânica para os solos e contribuem com

aproximadamente 75% da reserva de carbono orgânico no solo (Otto e Simpson, 2006). No **Apêndice 1** são mostrados os valores dos fenóis de lignina por peso seco (mg/10g peso seco). A lignina é transferida das plantas para o solo via biomassa terrestre (folhas, galhos) e biomassa subterrânea (raízes grossas e finas) (Thevenot *et al.* 2010). Uma vez no solo, a lignina sofre biodegradação, anaeróbica e aeróbica, e processos abióticos que resultam na transformação da molécula e incorporação à matéria orgânica do solo (Otto e Simpson, 2006). A mudança no uso da terra não acarreta somente em mudanças na quantidade, mas também na qualidade da matéria orgânica que é incorporada ao solo. As plantas variam em sua composição bioquímica e o novo tipo de vegetação levará à formação de serapilheira com composição diferente da serapilheira da vegetação anterior (Heim *et al.* 2010).

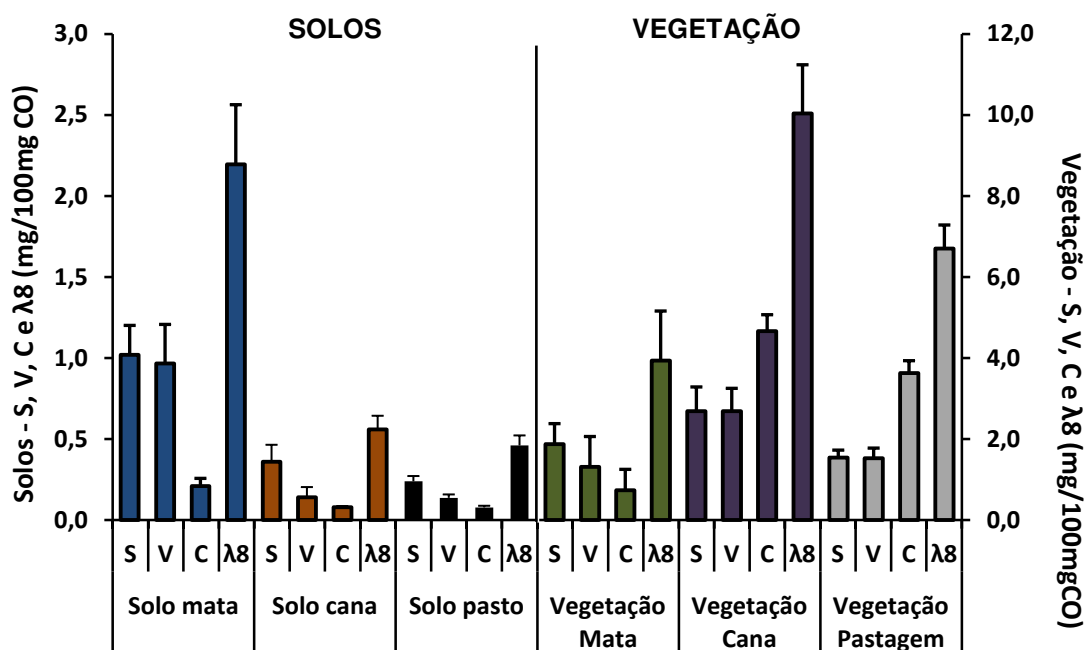


Figura 12: Abundância dos grupos fenólicos derivados da lignina para os solos e vegetação da bacia de drenagem do Rio Paraíba do Sul (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).

Hedges e Ertel (1982) relataram que espécies arbóreas apresentaram predominância dos compostos fenólicos dos grupos siríngicos e vanílicos, enquanto as pastagens apresentaram maior participação dos compostos do grupo cinâmico. Os resultados dos fenóis de lignina da vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul são semelhantes aos destacados por Hedges e Ertel (1982), pois a vegetação de mata apresentou maior concentração dos grupos S e V, enquanto que a vegetação de pastagem exibiu maior concentração dos compostos do grupo cinâmico (principalmente o ácido *p*-cumárico). Perogaro *et al.* (2011) também encontraram maior concentração para o grupamento cinâmico em serapilheira de pastagem (*Brachiaria decumbens*), sendo que os ácidos *trans-p*-cumárico e ferúlico apresentaram concentrações semelhantes.

Na vegetação de mata foi determinada a concentração e a distribuição dos grupos fenólicos, uma vez que diferentes espécies produzem quantidades distintas de produtos derivados da oxidação da lignina. Para este tipo de vegetação, o grupo dos fenóis S se destacou com maior concentração ($1,88 \pm 0,50$ mg/100mgCO). Dentre as espécies de mata coletadas, verificou-se maior concentração de lignina para a espécie *Bombacopsis* sp. ($6,28 \pm 1,15$ mg/100mgCO), sendo que os grupos S ($2,41 \pm 0,32$ mg/100mgCO) e V ($2,85 \pm 0,64$ mg/100mgCO) foram encontrados em maior concentração. A espécie *Celtis* sp. apresentou menor concentração de lignina ($2,19 \pm 0,31$ mg/100mgCO) (**Figura 13 e Apêndice 2**), sendo que os grupos V ($0,53 \pm 0,07$ mg/100mgCO) e C ($0,61 \pm 0,07$ mg/100mgCO) apresentaram concentrações semelhantes (**Tabela 8**). No **Apêndice 3** são mostrados os valores dos grupos fenólicos e de lignina em relação ao peso seco para as espécies de mata. Nas **Figuras 12 e 14** observa-se que a vegetação C₄ (pastagem e cana-de-açúcar) exibiu concentração de lignina mais alta quando comparada à vegetação de mata. Isto sugere que a maior concentração de lignina pode estar ligada à vegetação do tipo C₄.

Tabela 8: Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de solo e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração estão expressos em mg/100 mg CO (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).

Parâmetro	Solo de Mata	Solo de cana-de-açúcar	Solo de Pastagem	Vegetação de mata	Vegetação de cana-de-açúcar	Vegetação de Pastagem
Vanilina	0,50 \pm 0,15	0,04 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01	0,97 \pm 0,55	2,14 \pm 0,38	1,16 \pm 0,20
Acetovanilona	0,18 \pm 0,05	0,04 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,17 \pm 0,10	0,28 \pm 0,08	0,22 \pm 0,03
Ácido Vanílico	0,29 \pm 0,05	0,05 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01	0,18 \pm 0,10	0,27 \pm 0,10	0,15 \pm 0,02
V	0,97 \pm 0,24	0,14 \pm 0,06	0,14 \pm 0,02	1,32 \pm 0,74	2,69 \pm 0,56	1,53 \pm 0,25
Siringaldeído	0,57 \pm 0,11	0,17 \pm 0,06	0,11 \pm 0,01	1,27 \pm 0,39	0,57 \pm 0,34	0,71 \pm 0,14
Acetosiringona	0,22 \pm 0,04	0,11 \pm 0,08	0,09 \pm 0,01	0,31 \pm 0,16	0,70 \pm 0,13	0,55 \pm 0,03
Ácido Siringico	0,22 \pm 0,03	0,08 \pm 0,03	0,04 \pm 0,01	0,30 \pm 0,12	0,42 \pm 0,12	0,28 \pm 0,03
S	1,01 \pm 0,18	0,36 \pm 0,04	0,24 \pm 0,03	1,88 \pm 0,50	2,69 \pm 0,60	1,54 \pm 0,19
Ácido trans-p-cumárico	0,08 \pm 0,02	0,04 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,48 \pm 0,36	2,97 \pm 0,23	1,93 \pm 0,14
Ácido trans-ferúlico	0,13 \pm 0,03	0,03 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,26 \pm 0,33	1,69 \pm 0,18	1,70 \pm 0,17
C	0,21 \pm 0,05	0,07 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,74 \pm 0,51	4,66 \pm 0,40	3,63 \pm 0,30
L8 (V+S+C)	2,20 \pm 0,37	0,56 \pm 0,03	0,46 \pm 0,06	3,94 \pm 1,22	10,0 \pm 1,20	6,70 \pm 0,58
<i>Razão entre parâmetros</i>						
C/V	0,24 \pm 0,11	0,60 \pm 0,22	0,57 \pm 0,03	0,69 \pm 0,55	1,29 \pm 0,41	2,42 \pm 0,45
S/V	1,07 \pm 0,13	3,20 \pm 1,30	1,75 \pm 0,08	1,74 \pm 0,72	1,00 \pm 0,02	1,01 \pm 0,06
(Ac/Al)v	0,60 \pm 0,13	1,33 \pm 0,40	1,05 \pm 0,44	0,19 \pm 0,04	0,13 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01
(Ac/Al)s	0,40 \pm 0,03	0,48 \pm 0,04	0,31 \pm 0,02	0,26 \pm 0,15	0,27 \pm 0,02	0,39 \pm 0,03

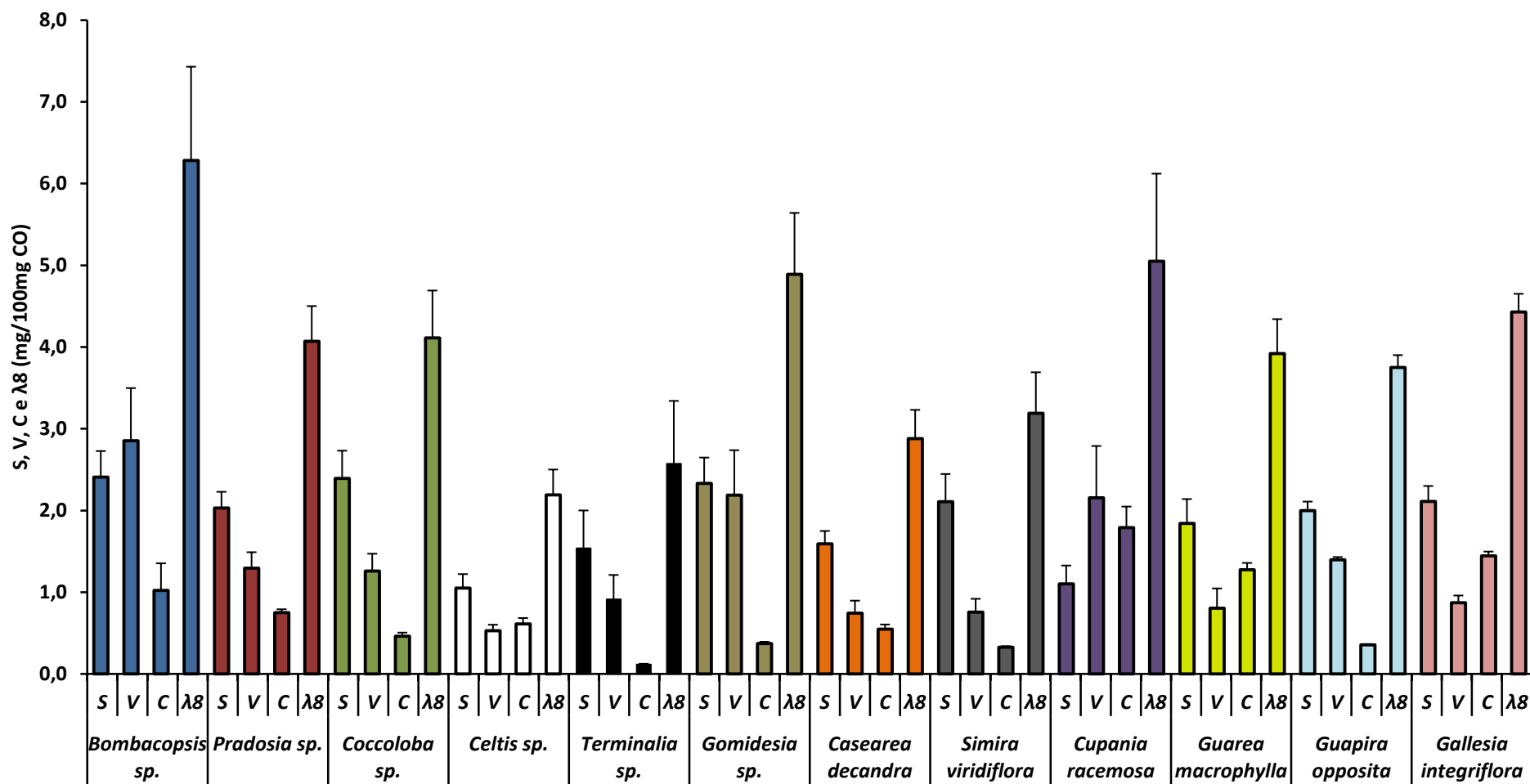


Figura 13: Abundância dos grupos fenólicos derivados da lignina nas espécies de mata Atlântica da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (n=3).

O solo de mata apresentou maior concentração de lignina ($2,20 \pm 0,37$ mg/100mg CO), seguido do solo de cana-de-açúcar ($0,56 \pm 0,03$ mg/100mg CO) e do solo de pastagem ($0,46 \pm 0,06$ mg/100mg CO) (**Figura 12 e Tabela 8**). Nos solos de mata, os grupos dos fenóis siríngicos (S) e vanílicos (V) apresentaram concentrações próximas, em torno de 1,0 mg/100mg CO, sendo que os aldeídos (vanilina e siringaldeído) dos grupos S e V apresentaram maior concentração ($0,50 \pm 0,15$ e $0,57 \pm 0,11$ mg/100mg CO, respectivamente). Nas demais tipologias de solos, o grupo dos fenóis S apresentou maior concentração, com a maior participação do fenol siringaldeído. Heim *et al.* (2010) verificaram em solos de floresta na Austrália maior concentração de lignina (1,45 mg/100mgCO), com predominância dos grupos S (0,54 mg/100mgCO) e V (0,81 mg/100mgCO). Para os solos de pastagem, após 90 anos de substituição, os autores observaram menor concentração de lignina (0,83 mg/100mgCO) e abundância de fenóis cinâmicos nestes solos. Perogaro *et al.* (2011) encontraram, para solos cultivados com eucalipto, maior concentração de lignina (9,54 mg/100mgCO) comparados aos solos com pastagem (8,67 mg/100mg CO). Estes autores destacaram que para os solos de pastagem foi observado maior concentração dos monômeros acetosiringona e ácido ferúlico.

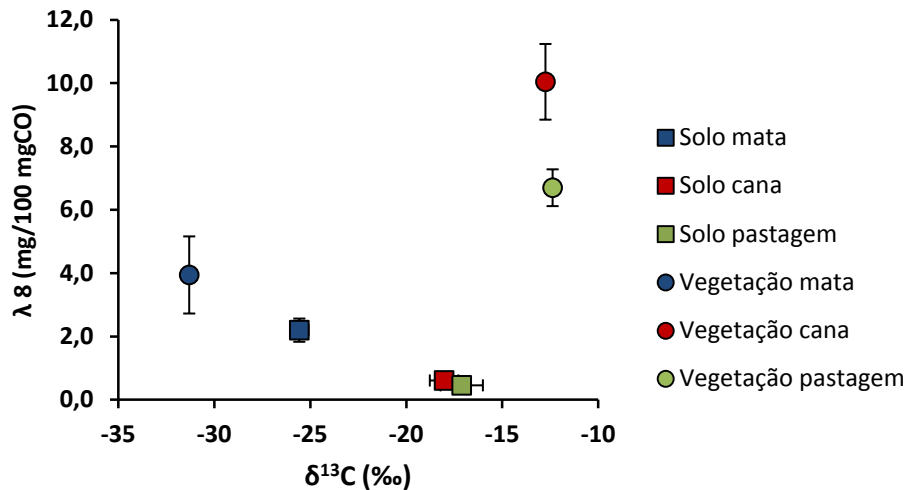


Figura 14: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e $\delta^{13}\text{C}$ nas amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul ($n = 4$ para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; $n = 12$ para a vegetação de mata).

Para os solos da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul verifica-se menor concentração de lignina em relação às suas fontes (vegetação), o que pode estar relacionado à degradação da matéria orgânica do solo e ao processo de erosão. Os solos de pastagem e cana-de-açúcar apresentaram menor concentração de lignina ($\lambda 8$), exibindo ainda uma composição isotópica característica de mistura de fontes. Na **Figura 15** verifica-se que os solos de plantação de cana-de-açúcar e pastagem exibiram menor concentração de lignina e, por sua vez, razão $(\text{C/N})_a$ menor que suas fontes, indicando que a matéria orgânica presente sofreu alteração.

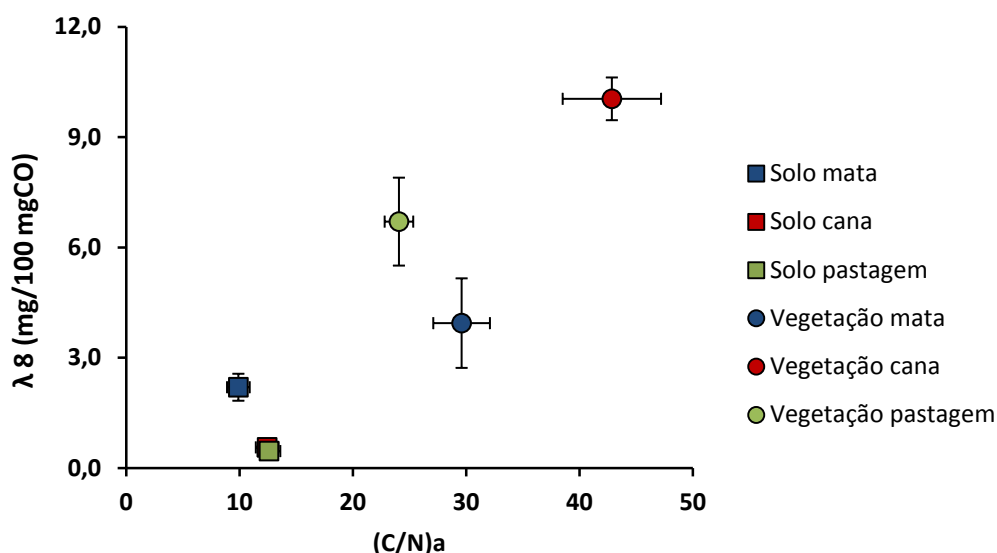


Figura 15: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e razão $(C/N)_a$ nas amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul ($n = 4$ para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; $n = 12$ para a vegetação de mata).

Thevenot *et al.* (2010) descrevem em seu trabalho tendência inversa à verificada neste estudo. Os autores compararam a concentração de lignina de 29 estudos com solos sob diferentes usos da terra em clima temperado e concluíram que os solos de cultivo apresentaram maior concentração de lignina, seguidos dos solos de pastagem e por último o solo de floresta. De acordo com estes autores, o efeito do uso da terra deve ser relacionado com as diferentes fontes de matéria orgânica e as condições de decomposição. As condições para os principais decompositores da lignina (fungo *white-rot*) são mais favoráveis em solos de floresta quando comparados aos solos de cultivo e pastagem, uma vez que possuem maior heterogeneidade das propriedades do solo e clima, resultando em uma comunidade microbiana mais abundante e mais adaptada (Thevenot *et al.*, 2010).

Devido ao tipo de ligação química e à sua complexidade, a molécula da lignina não pode ser quebrada por enzimas hidrolíticas, como acontece para outros polímeros naturais (proteínas, celulose) (Hofritcher, 2002). No decorrer da evolução, somente alguns organismos desenvolveram capacidade para degradar a lignina. Dentre os organismos capazes de degradar a lignina estão

algumas espécies de bactérias como *Streptomyces* sp. ou *Nocardia* sp. e fungos, especialmente os basidiomicetos “white-rot”, “brown-rot” e “soft-rot”. A maior parte destes organismos altera a estrutura da lignina, mas o basidiomiceto “white-rot” tem preferência na mineralização da molécula de lignina de angiospermas, enquanto que os fungos “brown-rot” apresentam preferência por plantas de climas temperado (gimnospermas) (Tuor *et al.*, 1995; Thevenot *et al.*, 2010).

A biodegradação da lignina ocorre por enzimas extracelulares, como a lignina peroxidase (LiP) e manganês peroxidase (MnP). A biodegradação da molécula da lignina resulta na diminuição da concentração de lignina através da mineralização, assim como através de transformações (alteração de sua estrutura inicial) em produtos não característicos da lignina (Thevenot *et al.*, 2010). A etapa inicial de mineralização da molécula da lignina consiste na quebra do anel aromático (Tuor *et al.*, 1995).

Devido à clivagem da ligação C_α-C_β das unidades fenilpropanóide e a oxidação de compostos degradados, unidades de ácido carboxílico aumentam comparadas às unidades de aldeído, os quais levam ao aumento da razão Ac/Al dos grupos V e S em solos (Dittmar e Lara, 2001). De acordo com Hedges e Mann (1979), valores desta razão superiores a 0,5 indicam degradação da matéria orgânica presente. Dessa forma, os resultados deste estudo sugerem que a matéria orgânica dos solos de cana-de-açúcar e pastagem está em processo de diagênese mais avançado que a matéria orgânica do solo de mata. Os solos de cana-de-açúcar e pastagem apresentaram maiores valores da razão (Ac/Al)_v (1,23 e 1,05, respectivamente), apresentando também menor concentração de lignina quando comparados ao solo de mata (**Figura 16**). A razão (Ac/Al)_v da vegetação terrestre comprova sua natureza de material “fresco”, pois apresentou a razões em torno de 0,1 a 0,2 (Hedges *et al.*, 1988).

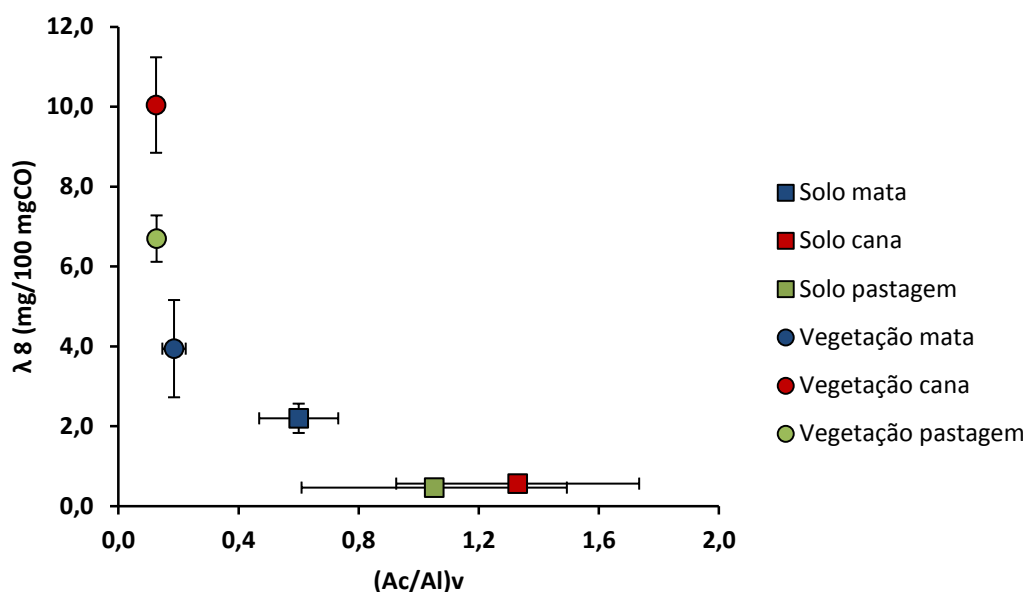


Figura 16: Relação entre λ_8 (mg/100mgCO) e a razão (Ac/Al)_v nas amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).

Alguns autores têm relatado a influência do nitrogênio na degradação da lignina (Tuor *et al.*, 1995; Thevenot *et al.*, 2010). A biodegradação da lignina por fungo é limitada pelo alto conteúdo de nitrogênio, uma vez que a alta concentração deste elemento regula os estágios iniciais de decomposição. Elevado conteúdo de nitrogênio contribui para o crescimento de microorganismos que degradam compostos lábeis e inibe a formação de enzimas lignolíticas (LiP) (Tuor *et al.*, 1995; Thevenot *et al.*, 2010). Em um ambiente com alto teor de nitrogênio, o crescimento de muitos microorganismos capazes de decompor a lignina (ex.: basidiomicetos) é reduzido, pois o crescimento lento dos fungos faz com que eles se tornem incapazes de competir com as bactérias que crescem rapidamente. Assim, os fungos acabam sendo eliminados da comunidade de decompositores (Fioretto *et al.*, 2005).

A relação entre as razões S/V e C/V das amostras da bacia de drenagem sugere que os solos apresentam como fonte de matéria orgânica tecidos lenhosos e não lenhosos de angiospermas (**Figura 17**). As vegetações

de pastagem e cana-de-açúcar enquadraram-se dentro da faixa observada na literatura para gramíneas. Já a vegetação de mata enquadrou-se em uma composição não lenhosa uma vez que foram coletadas apenas folhas dessas espécies (Hedges e Mann, 1979).

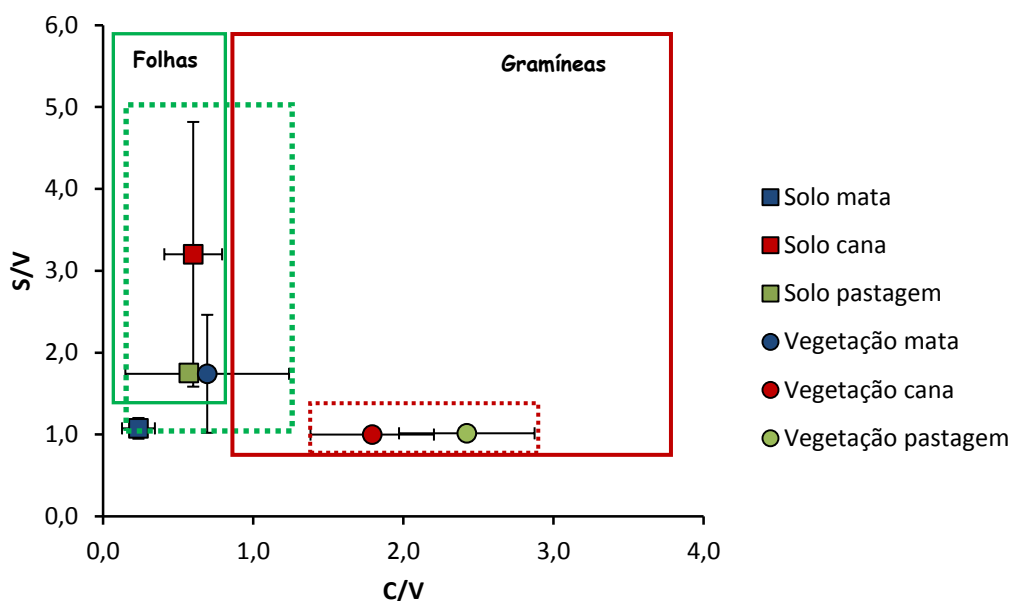


Figura 17: Relação entre as razões S/V e C/V para as amostras da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. As caixas em verde e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes de acordo com Hedges e Mann (1979) e a caixa tracejada mostra a variação referente às amostras do presente estudo (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).

Para os solos de cana-de-açúcar e pastagem foi possível inferir que possuem a assinatura biogeoquímica similar à de vegetação de mata, sugerindo que os mesmos possuem característica de tecido não lenhoso (**Figura 17**). Além disso, o solo de pastagem apresentou valores das razões S/V e C/V próximos àqueles encontrados na vegetação de mata, indicando que a vegetação de mata também contribuiu para a matéria orgânica deste solo. Os dados de composição isotópica dos solos de cana-de-açúcar e pastagem

reforçam esta afirmação, uma vez que os mesmos apresentaram composição de mistura de fontes, indicando que além da vegetação atual contribuir para a composição da matéria orgânica do solo, ainda é verificada a participação da vegetação C₃ na composição da matéria orgânica destes solos. Heim *et al.* (2010) observaram menor proporção das unidades cinâmicas (C) no solo de pastagem em relação à vegetação de pastagem. Segundo estes autores, esta baixa proporção pode indicar a presença de lignina remanescente da vegetação de mata que apresenta reduzida concentração das unidades cinâmicas. Além disso, os autores também atribuíram menor concentração dos fenóis cinâmicos à perda preferencial desses compostos durante a decomposição da matéria orgânica.

Na **Figura 17**, o solo de mata apresentou razões S/V e C/V típicas de tecido lenhoso. Tais características podem ser observadas pela razão S/V maior 1,0 e razão C/V reduzida. Em florestas, alguns autores sugerem que as raízes tornam-se as principais fontes de lignina para os solos, devido ao fato das folhas apresentarem uma decomposição mais acelerada (Nierop *et al.* 2001; Otto e Simpson, 2006). No solo de mata deste estudo, possivelmente a biomassa subterrânea e o tecido lenhoso da vegetação contribuíram para a formação da matéria orgânica no solo.

Hedges e Mann (1979), em seu estudo de caracterização de tecidos vegetais, avaliaram a faixa de valores que compreendem as razões dos fenóis de lignina para folhas e gramíneas de regiões temperadas (quadrados vermelho e verde na **Figura 17**). No presente estudo foi possível destacar a faixa encontrada para as razões dos fenóis de lignina para as fontes da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (quadrados tracejados na **Figura 17**). Observa-se que para as gramíneas a região delimitada para o presente estudo encontra-se inserida na faixa descrita por Hedges e Mann (1979). Para as folhas, o atual estudo apresentou delimitação maior que a apresentada por Hedges e Mann (1979). Esta avaliação permite inferir que os dados da literatura relacionados às fontes de matéria orgânica de regiões temperadas podem ser aplicados para o presente estudo, porém deve-se levar em conta que a região para folhas é mais abrangente que a descrita por Hedges e Mann (1979).

6.3 Caracterização molecular das fontes de matéria orgânica do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul

6.3.1. Composição elementar e isotópica

De acordo com Hedges (1990), as plantas vasculares lenhosas contêm elevados níveis de polímeros aromáticos, como a lignina, que imprimem uma razão $(C/N)_a$ elevada. Para as espécies de manguezal (*A. germinans*, *R. mangle* e *L. racemosa*) foi determinada a composição elementar e isotópica do carbono e nitrogênio em diferentes tecidos vegetais, incluindo folhas verdes, folhas senescentes, folhas de serapilheira, galhos, frutos, casca, raiz grossa e raiz fina. As raízes das espécies de manguezal foram caracterizadas porque a biomassa subterrânea tem grande participação na produtividade deste ecossistema (Kristensen *et al.*, 2008). Foram também analisados os sedimentos das rizosferas das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul e as folhas das espécies associadas ao manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Os valores de carbono orgânico (C) e nitrogênio total (em %), razão C/N, $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ (em ‰) das espécies de manguezal e associadas são apresentados na **Tabela 9**.

A fonte de carbono para as plantas é o dióxido de carbono do ar atmosférico que é incorporado na forma de compostos orgânicos, através da fotossíntese. Em relação aos tecidos vegetais das espécies do manguezal do rio Paraíba do Sul, observou-se que a casca da espécie *R. mangle* apresentou maior teor de C (50,2%), enquanto as raízes finas da espécie *A. germinans* exibiram menor teor de C (34,6%), quando comparados aos demais tecidos das espécies dominantes do manguezal. *A. germinans* diferiu significativamente das demais ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*) para o teor de nitrogênio total (Nt), apresentando maior valor (2,27%). Bernini *et al.* (2006) também observou maior teor de nitrogênio para folhas verdes de *A. germinans* no estuário do rio São Mateus/ES. Os maiores teores de N no gênero *Avicennia* podem ser resultado de um composto derivado do amônio (Medina e Francisco, 1997).

Tabela 9: Conteúdos de carbono (%) e nitrogênio (%), razão (C/N)_a e composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰) dos tecidos vegetais e sedimentos das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Os valores indicam média \pm desvio padrão (n =4).

Espécies	Amostras	C (%)	N (%)	(C/N)_a	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
<i>Avicennia germinans</i>	Folhas verdes	41,9 \pm 0,85	2,27 \pm 0,13	18 \pm 1,26	-28,6 \pm 0,40	7,68 \pm 0,62
	Folhas senescentes	45,1 \pm 1,09	1,15 \pm 0,09	39 \pm 2,73	-26,4 \pm 0,08	7,73 \pm 0,21
	Galho	44,4 \pm 0,87	0,60 \pm 0,12	76 \pm 14,5	-27,5 \pm 1,07	5,18 \pm 1,88
	Casca	43,5 \pm 2,12	1,11 \pm 0,07	39 \pm 1,84	-27,5 \pm 0,56	6,22 \pm 0,30
	Sedimento	5,08 \pm 0,95	0,34 \pm 0,07	15 \pm 0,92	-27,0 \pm 0,09	5,25 \pm 0,38
	Raiz Grossa	45,8 \pm 1,13	0,81 \pm 0,09	57 \pm 6,22	-26,5 \pm 0,18	7,38 \pm 0,57
	Raiz Fina	34,6 \pm 2,39	1,09 \pm 0,05	31 \pm 1,04	-27,1 \pm 0,16	7,02 \pm 0,34
	<i>Laguncularia racemosa</i>	Folhas verdes	41,8 \pm 0,92	1,34 \pm 0,07	31 \pm 1,14	-29,7 \pm 0,92
Folhas senescentes		41,3 \pm 1,52	0,48 \pm 0,02	87 \pm 8,44	-29,3 \pm 0,64	5,90 \pm 0,60
Galho		41,8 \pm 1,04	0,35 \pm 0,05	120 \pm 17,1	-29,7 \pm 0,73	1,96 \pm 0,29
Casca		44,4 \pm 2,23	0,48 \pm 0,06	95 \pm 17,6	-29,3 \pm 0,25	3,71 \pm 0,54
Fruto		42,3 \pm 0,66	1,03 \pm 0,02	40 \pm 0,24	-29,3 \pm 1,01	5,92 \pm 0,67
Sedimento		1,81 \pm 0,73	0,11 \pm 0,04	17 \pm 0,23	-28,0 \pm 0,36	3,16 \pm 0,76
Raiz Grossa		42,2 \pm 0,85	0,41 \pm 0,05	104 \pm 10,1	-28,8 \pm 0,78	2,79 \pm 0,63
Raiz Fina		37,1 \pm 6,29	0,67 \pm 0,20	57 \pm 9,13	-28,4 \pm 0,92	4,30 \pm 0,89
<i>Rhizophora mangle</i>	Folhas verdes	45,9 \pm 0,85	1,42 \pm 0,08	32 \pm 1,44	-29,9 \pm 0,32	4,05 \pm 0,04
	Folhas senescentes	45,1 \pm 1,16	0,62 \pm 0,16	75 \pm 15,7	-27,8 \pm 0,27	4,18 \pm 0,71
	Galho	46,4 \pm 1,51	0,55 \pm 0,05	84 \pm 7,65	-30,0 \pm 0,72	0,74 \pm 0,46
	Casca	50,2 \pm 3,47	0,66 \pm 0,06	76 \pm 7,04	-28,6 \pm 0,80	2,34 \pm 0,28
	Fruto	40,6 \pm 1,17	0,44 \pm 0,02	90 \pm 4,13	-27,3 \pm 0,38	2,42 \pm 0,24
	Sedimento	2,66 \pm 0,87	0,16 \pm 0,05	16 \pm 0,97	-27,4 \pm 0,22	2,16 \pm 1,73
	Raiz Grossa	43,9 \pm 2,51	0,60 \pm 0,07	73 \pm 5,29	-27,6 \pm 1,25	4,08 \pm 1,15
	Raiz Fina	35,8 \pm 11,5	0,93 \pm 0,24	38 \pm 4,80	-27,3 \pm 0,52	4,90 \pm 0,44

De acordo com Panitz (1986), a razão $(C/N)_a$ é importante na caracterização do valor nutritivo do material e na avaliação da degradabilidade da matéria orgânica. Os valores da razão $(C/N)_a$ variaram de 18 a 76 para os tecidos vegetais de *A. germinans*, de 31 a 120 para os tecidos vegetais de *L. racemosa* e de 32 a 90 para os tecidos vegetais de *R. mangle*. Devido à maior concentração de Nt, a espécie *A. germinans* diferiu significativamente ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*) em relação às outras espécies com menor razão $(C/N)_a$ (18). De maneira geral, os tecidos lenhosos (galhos e raiz grossa) apresentaram maior razão $(C/N)_a$, estando estes valores relacionados ao maior teor de C, característico da composição enriquecida em lignina e celulose.

Bouillon *et al.* (2008), por sua vez mostram que os valores da composição isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) podem variar entre os tecidos vegetais das espécies de manguezal, porém estes padrões de variação não foram claramente definidos na literatura. Para os tecidos vegetais das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul, o valor mais leve de $\delta^{13}C$ foi encontrado para galhos de *R. mangle* (-30,0‰), enquanto que o valor mais pesado foi verificado para as folhas senescentes de *A. germinans* (-26,4‰). Ellison *et al.* (1996) não observaram diferenças significativas entre a composição isotópica de carbono entre folhas e galhos de *R. mangle* no manguezal de Belize, porém as raízes grossas e finas foram mais enriquecidas em ^{13}C em relação ao material foliar, conforme observado para o presente estudo.

O maior valor de composição isotópica do nitrogênio ($\delta^{15}N$) foi encontrado para as folhas senescentes da espécie *A. germinans* (7,68‰), enquanto que o menor valor foi evidenciado para galhos de *R. mangle* (0,74‰). Segundo Martinelli *et al.* (2002), a composição isotópica do nitrogênio em plantas não segue um padrão bem definido como o carbono, uma vez que a composição isotópica do N pode ser alterada pela fonte desse elemento (atmosfera ou sedimento).

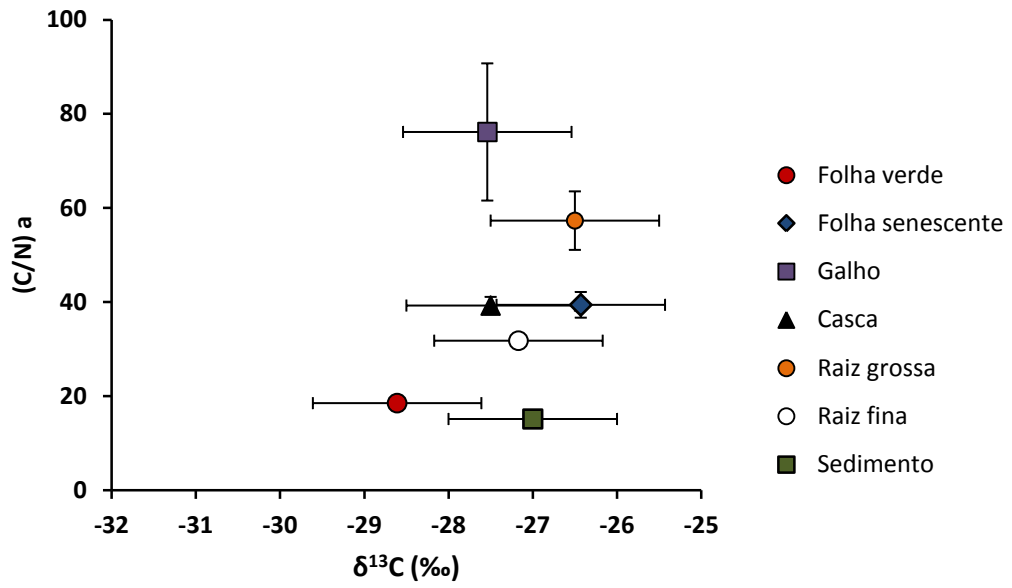
Em relação ao sedimento das rizosferas das espécies do manguezal do rio Paraíba do Sul, os maiores teores de C (5,08%) e N (0,34%) foram verificados no sedimento da rizosfera de *A. germinans*. A razão $(C/N)_a$ mais alta foi encontrada para *L. racemosa* (17) e a mais baixa para *A. germinans* (15). Observa-se que a razão $(C/N)_a$ dos sedimentos das rizosferas das

espécies de manguezal foi menor que a razão da vegetação de manguezal. Esta menor razão para os sedimentos indica que esta razão teve seus valores alterados durante a diagênese da matéria orgânica, mostrando que neste caso, a razão $(C/N)_a$ não constitui um bom indicador de fontes.

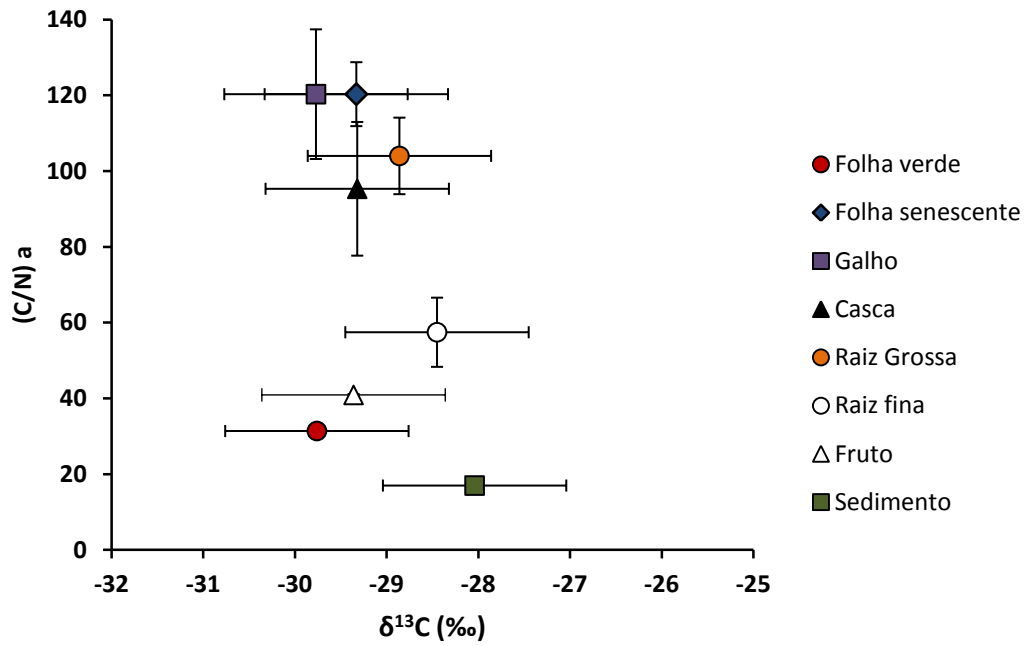
A amostra de sedimento com valor mais leve de $\delta^{13}C$ foi encontrada para a rizosfera de *L. racemosa* (-28,0‰) e o mais pesado para a rizosfera da espécie *A. germinans* (-27,0‰). Nos sedimentos do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul observa-se valores de $\delta^{13}C$ em torno de -27,0‰ a -28,0‰, destacando a importante contribuição das plantas de manguezal (C3) para a matéria orgânica sedimentar. Com relação ao $\delta^{15}N$, o sedimento da rizosfera de *A. germinans* foi o que apresentou maior valor médio (5,25‰).

A **Figura 18** mostra a relação entre a composição elementar e isotópica para os diferentes tecidos vegetais das três espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul, RJ. Para a espécie *A. germinans*, observa-se que os tecidos apresentaram distribuição do $\delta^{13}C$ entre -26,4 e -28,6‰ e razão $(C/N)_a$ entre 18 e 76 (**Figura 18a**). Em relação à espécie *L. racemosa*, verifica-se um agrupamento dos tecidos galho, casca, raiz grossa e folha senescente (**Figura 18b**). Estes tecidos apresentaram alta razão $(C/N)_a$ (87 a 120) e uma composição isotópica que exibiu a mesma faixa de variação dos demais tecidos. Os tecidos de folha verde, raiz fina e fruto apresentaram razão $(C/N)_a$ menor (31 a 57), uma vez que possuem maior teor de nitrogênio. A espécie *R. mangle* exibiu um agrupamento em relação aos tecidos vegetais semelhante à *L. racemosa*, porém o fruto apresentou alta razão C/N e $\delta^{13}C$ em torno de -27,3‰ (**Figura 18c**).

(a)



(b)



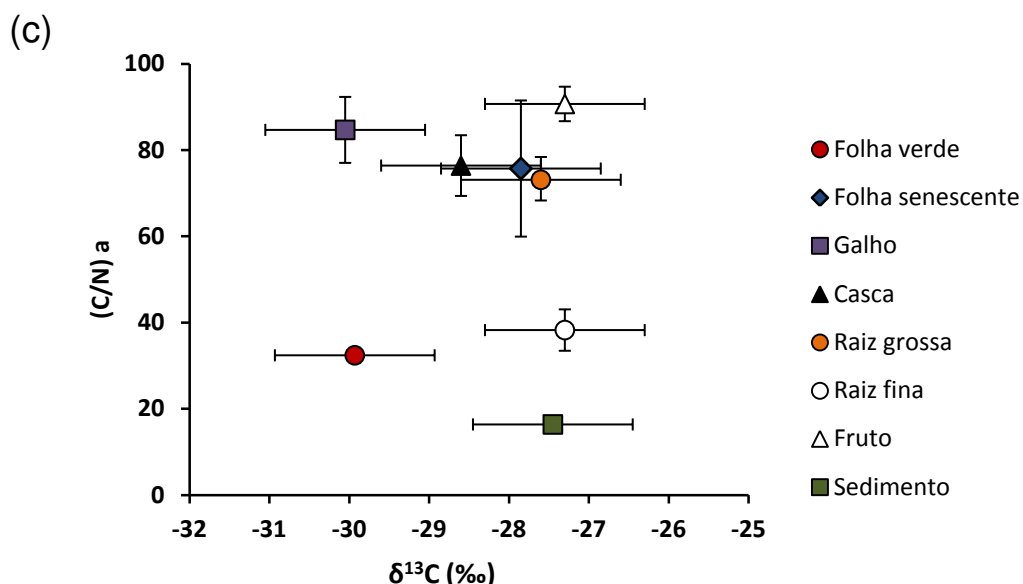


Figura 18: Relação entre razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$ dos sedimentos e tecidos vegetais das espécies (a) *Avicennia germinans*, (b) *Laguncularia racemosa* e (c) *Rhizophora mangle* (n = 4).

A **Tabela 10** mostra os valores de C (%), N (%), razão (C/N)_a, $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) encontrados nas folhas das espécies vegetais associadas ao ecossistema manguezal. Dentre essas espécies, *Dalbergia exastophila* apresentou maior percentual de C (50,1%) e N (2,78%). A maior razão (C/N)_a foi verificada em *Panicum* sp. (106), enquanto que a menor razão foi evidenciada para *Cyperus* sp. (14). A composição isotópica do carbono foi mais pesada na espécie *Panicum* sp. (-11,9‰). Este valor é característico de plantas com metabolismo C4. Já a espécie *Dalbergia exastophila* (-29,5‰) apresentou a composição isotópica de carbono mais leve. Em relação a $\delta^{15}\text{N}$, *Cyperus* sp. apresentou maior valor (12,9‰) e o menor valor foi evidenciado para *Dalbergia exastophila* (1,09‰). As folhas da espécie *Acrosticum aureum* apresentaram concentração de Corg de 41,0%, próximo ao descrito por Marchand *et al.* (2005) (42,0%) e acima do valor encontrado no estudo realizado por Lallier-Vérges *et al.* (2008) (33,5%) para a mesma espécie.

Tabela 10: Conteúdos de carbono (%) e nitrogênio (%), razão C/N e composições isotópicas (‰) das folhas das espécies vegetais associadas ao manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

Espécies Associadas	C (%)	N (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
<i>Dalbergia exastophila</i>	50,1	2,78	18	-29,5	1,05
<i>Hybiscus pernambucensis</i>	40,9	1,82	22	-29,2	8,34
<i>Salvinia auriculata</i>	36,9	2,14	17	-27,7	8,67
<i>Cyperus</i> sp.	36,2	2,51	14	-29,1	12,9
<i>Eichhornia crassipes</i>	39,6	2,56	15	-29,4	11,4
<i>Paspalum</i> sp.	36,3	1,47	24	-27,6	3,03
<i>Acrosticum aureum</i>	41,0	1,02	40	-28,8	4,52
<i>Panicum</i> sp.	41,3	0,39	106	-11,9	3,74
<i>Montrichardia arborescens</i>	43,4	2,15	20	-27,8	6,97

A espécie *Eichhornia crassipes* apresentou o $\delta^{13}\text{C}$ de -29,4‰, enquanto um estudo realizado na lagoa de Cima apresentou valores de -27,4‰ (Calasans, 1998) semelhante ao verificado por Hedges e Clark. (1986). Variações desta ordem de grandeza (2‰) na composição isotópica do carbono na mesma espécie e região não são comuns, mas podem expressar algumas diferenças fisiológicas decorrentes do ambiente aquático. Nestes dois casos, uma ocorre em ambiente lântico e outra em ambiente lótico. Conseqüentemente, elas estão sujeitas a diferentes níveis e disponibilidade de nutrientes e estresse, que podem acabar afetando sua atividade fotossintética e podem estimular diferenças no fracionamento isotópico do carbono.

Calasans (1998) determinou a composição isotópica da espécie *Salvinia auriculata* encontrou valor mais pesado (-27,4‰) que o evidenciado pelo presente estudo (-27,7‰).

6.3.2. Fenóis derivados da oxidação alcalina da lignina

Os fenóis de lignina têm sido usados para traçar o aporte de restos vegetais superiores em rios, ambientes costeiros e marinhos (Hedges e Mann, 1979; Opsahl e Benner, 1995; Dittmar e Lara, 2001; Lallier-Vérges *et al.*, 2008). Dessa forma, vários autores têm avaliado o conteúdo de lignina em possíveis fontes como os tecidos lenhosos e não lenhosos de várias espécies vegetais, inclusive em árvores de manguezal (Hedges e Mann, 1979; Benner *et al.*, 1991; Dittmar e Lara, 2001; Marchand *et al.*, 2005; Lallier-Vergès *et al.*, 2008). Segundo Hedges e Mann (1979), a determinação dos compostos fenólicos nas amostras de tecidos vegetais, tanto em relação a suas razões quanto aos seus parâmetros absolutos, fornece informações quantitativas e qualitativas para interpretar a biogeoquímica da matéria orgânica em solos, material dissolvido e particulado e sedimentos.

No presente estudo observaram-se diferenças na concentração de lignina nos diferentes tecidos vegetais das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Para todas as espécies, os galhos, casca e as raízes foram mais enriquecidos em lignina que os tecidos não lenhosos (folhas verdes, folhas senescentes e folhas de serapilheira). As **Figuras 19, 20 e 21** apresentam a abundância dos fenóis siríngicos, vanílicos e cinâmicos, bem como o total de fenóis ($\lambda 8$) para os tecidos vegetais das três espécies de manguezal.

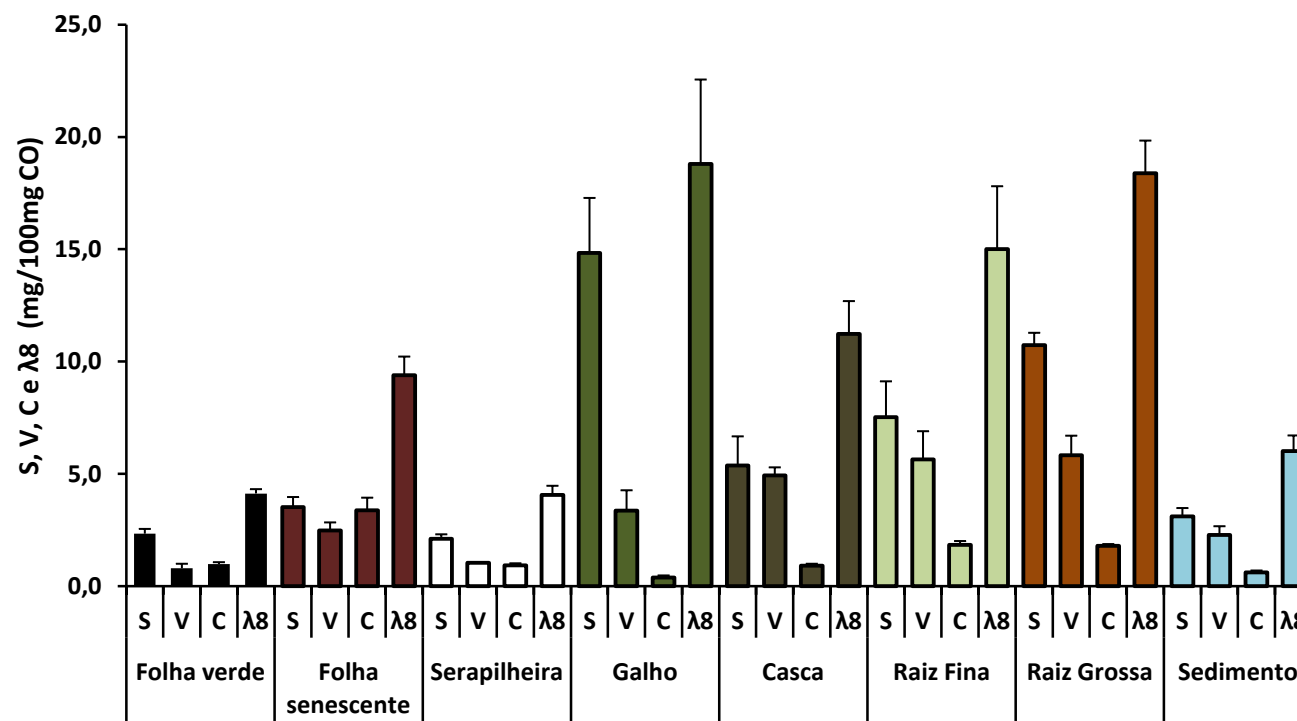


Figura 19: Concentração (mg/100 mg CO) dos fenóis S, V, C e λ8 nos tecidos vegetais da espécie *A. germinans* e no sedimento associado (n = 4).

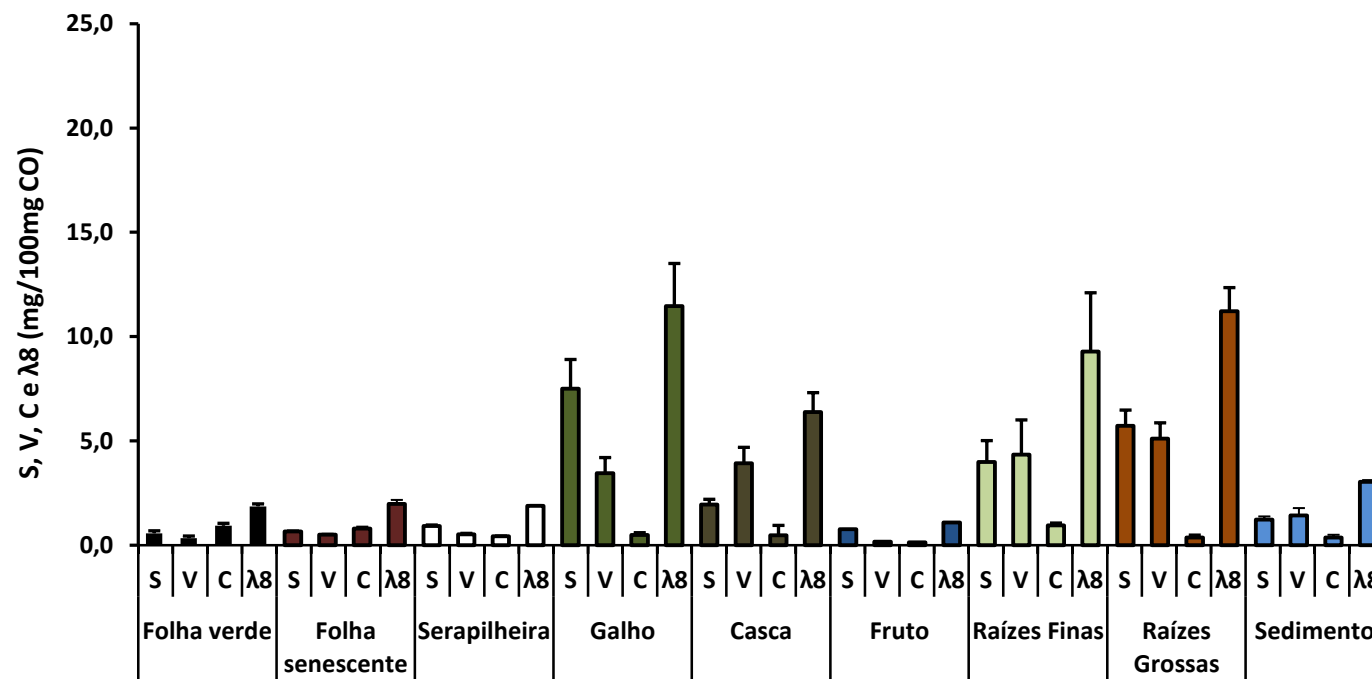


Figura 20: Concentração (mg/100mgCO) dos fenóis S, V e C λ8 nos tecidos vegetais da espécie *L. racemosa* e no sedimento associado (n = 4).

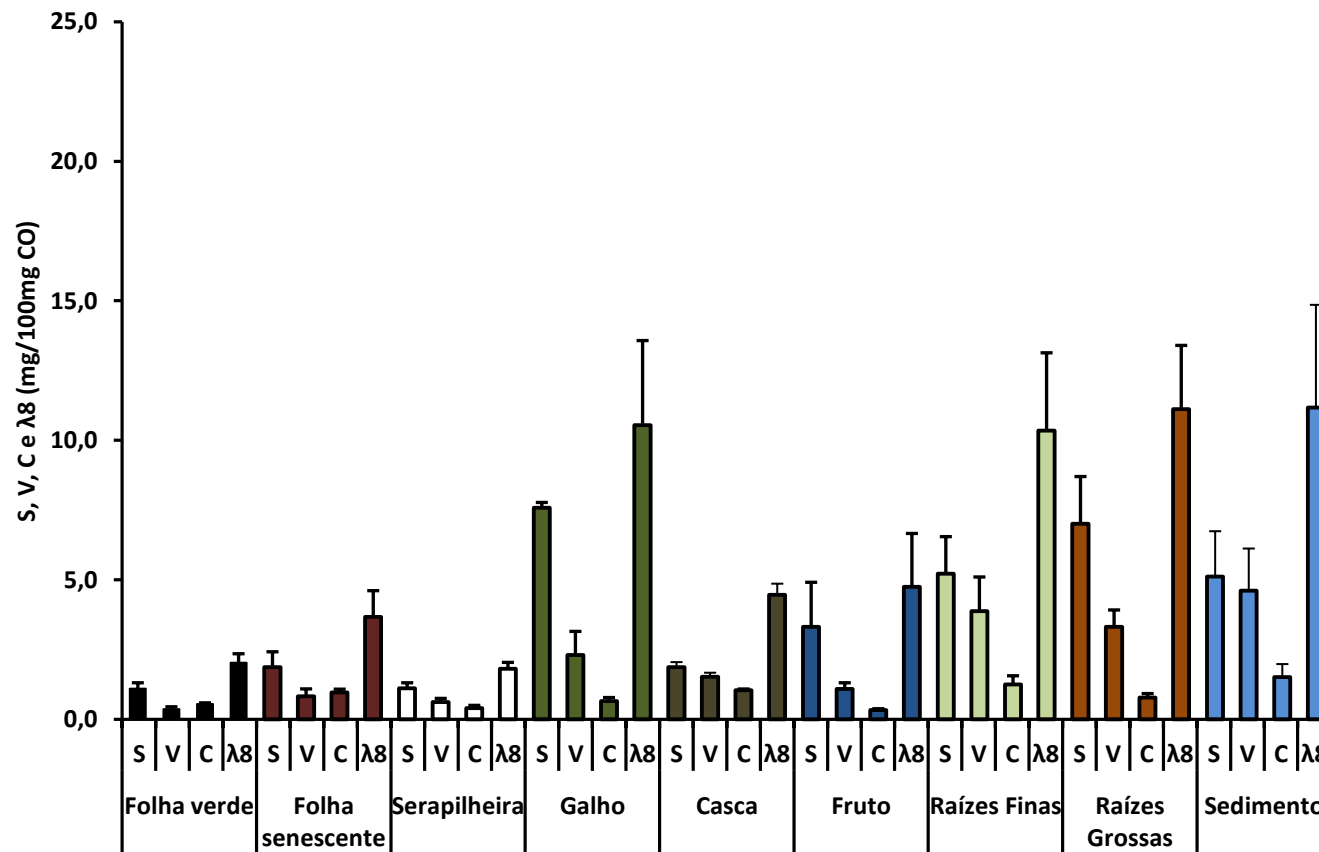


Figura 21: Concentração (mg/100mgCO) dos fenóis S, V e C λ8 nos tecidos vegetais da espécie *R. mangle* e no sedimento associado (n = 4).

A. germinans apresentou a maior concentração de lignina em galhos (18,61 mg/100mgCO) e raiz grossa (18,37 mg/100mgCO) (**Apêndice 4**). Para ambos os tecidos, a maior contribuição para o somatório total de fenóis (λ8) foi do grupo de fenóis siríngicos, característicos de tecidos lenhosos de angiospermas (**Figura 19**). Dentre os tecidos não lenhosos, a maior concentração de lignina foi verificada nas folhas senescentes (9,40 ± 0,82 mg/100mgCO). Para este tecido, os grupos siríngicos e cinâmicos apresentaram concentrações próximas (3,53 e 3,38 mg/100mgCO, respectivamente).

Marchand *et al.* (2005) encontraram concentração de lignina menor que a concentração verificada neste estudo para o tecido lenhoso de *A. germinans* (3,88 mg/100mgCO) e para folhas (1,49 mg/100mgCO). Hedges e Mann (1979) caracterizaram os tecidos vegetais através de seus produtos fenólicos e observaram que folhas de *A. germinans*, em relação ao grupo dos fenóis cinâmicos, produzem somente ácido p-cumárico. Opsahl e Benner (1995) avaliaram a diagênese de folhas verdes e senescentes e galhos de *A. germinans*. Estes autores observaram uma redução na concentração de lignina das folhas verdes (9,58 mg/100mgCO) para as senescentes (6,53 mg/100mgC). Nas amostras de galho, os autores encontraram concentração (15,15 mg/100mgCO) menor que a verificada no presente estudo (18,79 mg/100mgCO).

Dentre os tecidos não lenhosos de *L. racemosa*, a concentração de lignina foi similar em folha verde, folha senescente e folha de serapilheira (**Apêndice 4**). Para o grupo dos fenóis cinâmicos foi possível observar uma redução na concentração das folhas verdes (0,94 mg/100mgCO) para as folhas senescentes (0,80 mg/100mgCO) e para as folhas de serapilheira (0,43 mg/100mgCO), demonstrando uma perda relativa deste grupo na composição da matéria orgânica. Alguns autores têm avaliado que os fenóis dos grupos S e C são mais reativos que aqueles do grupo V, sendo perdidos numa taxa maior durante a diagênese recente de tecidos vegetais (Benner *et al.*, 1991; Opsahl e Benner, 1995; Dittmar e Lara, 2001).

Benner *et al.* (1991), em experimento de decomposição com a espécie *Spartina alterniflora*, observaram que a razão C/V diminuiu significativamente

ao longo do tempo. Esta redução na razão C/V pode ser explicada pelo fato dos fenóis C (ácido p-cumárico e ácido ferúlico) serem ligados à molécula de lignina por ligações éster. Estas ligações são mais suscetíveis à clivagem do que as ligações C-C e éter-C, as quais estão presentes nos fenóis S e V. Para Dittmar e Lara (2001), os fenóis cinâmicos, que frequentemente apresentam ligação éster, podem estar associados com carboidratos. Esta alta reatividade e a rápida diminuição do ácido p-cumárico em folhas das espécies de manguezal, verificado por Dittmar e Lara (2001), sugere que este fenol é fracamente ligado ao polímero da lignina ou associado a componentes químicos menos recalcitrantes que a lignina.

A partir dos dados da concentração do ácido p-cumárico nas folhas verdes (0,88 mg/100mgCO), senescentes (0,63 mg/100mgCO) e folhas de serapilheira (0,33 mg/100mgCO) de *L. racemosa* observou-se que houve uma perda maior deste fenol comparado ao ácido ferúlico (**Apêndice 4**). Benner *et al.* (1990), por sua vez, em estudo de decomposição com folhas amarelas, laranjas, marrons e pretas da espécie *Rhizophora mangle* em um manguezal das Bahamas, avaliaram que o ácido ferúlico foi perdido em taxas mais altas que o ácido p-cumárico. Esta reatividade dos fenóis cinâmicos sugere que processos degradativos microbianos são importantes para remover estes fenóis de folhas em processo de decomposição (Benner *et al.*, 1990).

Dentre os tecidos não lenhosos (folhas) de *R. mangle* observa-se maior concentração de lignina nas folhas senescentes (3,68 mg/100mgCO). Para as folhas verdes, senescentes e para as folhas de serapilheira observou-se a predominância do grupo siríngico. Os fenóis cinâmicos e vanílicos apresentaram concentrações semelhantes nas amostras citadas (**Apêndice 4**). Mello (2011), em estudo sobre fontes de matéria orgânica para o estuário do rio Cairú, encontrou concentração dos oito fenóis de lignina em torno de 1 mg/100mgCO nas folhas verdes de *R. mangle*. Já nas folhas amareladas, a concentração verificada foi em torno de 2 mg/100mgCO. Segundo a autora, o grupo dos fenóis C foi predominante na amostra de folha verde, enquanto os grupos S e V predominaram nas amostras de folhas amareladas. Lallier-Vergès *et al.* (2008) encontraram concentração de 0,95 mg/100mg CO nas folhas verdes de *R. mangle*, valor este, menor do que o encontrado nesse estudo

(2,04 mg/100mg CO). Em relação aos tecidos lenhosos de *R. mangle*, as raízes grossas apresentaram maior concentração de lignina, seguido pelas amostras de galho (10,55 mg/100mgCO) e raiz fina (10,35 mg/100mgCO), sendo o grupo S o mais abundante quando comparado com os grupos V e C. Os fenóis derivados da lignina dos tecidos vegetais das espécies do manguezal apresentados por peso seco são mostrados no **Apêndice 5**.

O total de lignina nos sedimentos das rizosferas das espécies de manguezal do rio Paraíba do Sul diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$, *Teste de Tukey*), sendo que o sedimento de *R. mangle* apresentou maior concentração de lignina (11,18 mg/100mgCO) e o sedimento de *L. racemosa* exibiu menor concentração (3,05 mg/100mgCO). Nos sedimentos associados às três espécies, os grupos fenólicos S e V apresentaram concentrações semelhantes. Em estudo dos fenóis de lignina em sedimento do manguezal de Furo do Meio, na Amazônia, Dittmar e Lara (2001) encontraram concentração de lignina próxima à concentração determinada neste estudo para a espécie *R. mangle* (12,9 mg/100mgCO), sendo que o grupo dos fenóis S foram predominantes. Rangel (2011) encontrou concentração de 2,95 mg/100mgCO em sedimentos da porção de manguezal do rio das Ostras e concentração de 3,35 mg/100mgCO para a porção de manguezal do rio São João.

Dentre as espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul, verifica-se que a maior concentração do somatório dos fenóis de lignina foi encontrada nas espécies *Panicum* sp. (10,29 mg/100mgCO) e *Cyperus* sp. (9,80 mg/100mgCO) (**Figura 22 e Apêndice 6**). Ambas as espécies apresentaram maior concentração do grupo fenólico C (5,06 mg/100mgCO para *Panicum* sp. e 5,80 mg/100mgCO para *Cyperus* sp.). A menor concentração de lignina foi exibida pela espécie *Eichhornia crassipes* (1,75 mg/100mgCO). Os valores dos fenóis de lignina representados por peso seco são mostrados no **Apêndice 7**.

Hedges e Clark (1986), em estudo dos fenóis de lignina nas espécies vegetais da Amazônia, encontraram concentração próxima à verificada no presente estudo para a espécie *Eichhornia crassipes* (1,28 mg/100mgCO e *Paspalum repens* (6,32 mg/100mgCO). Já para a espécie *Paspalum* sp. deste trabalho, a concentração observada foi de 8,82 mg/100mgCO.

A **Figura 23a** mostra a relação entre as razões S/V e C/V para o sedimento e tecidos vegetais da espécie *A. germinans*. Observa-se que as amostras foliares (folhas verdes, senescentes e serapilheira) apresentaram maior razão C/V, quando comparadas aos tecidos lenhosos (galhos e raiz grossa). Os tecidos raiz grossa, raiz fina e casca, bem como o sedimento apresentaram valores das razões S/V e C/V próximos. As amostras de galho apresentaram maior razão S/V. Segundo a literatura (Hedges e Mann, 1979), tecido lenhoso possui maior concentração de fenóis siríngicos em relação aos fenóis vanílicos e não apresenta fenóis cinâmicos. Verificou-se reduzida concentração dos fenóis cinâmicos nas amostras dos tecidos lenhosos de *A. germinans*, evidenciando razão C/V maior que zero. Na **Figura 23b** observa-se que a maior razão C/V foi verificada para os tecidos de folhas verdes e senescentes. De maneira semelhante à espécie *A. germinans*, as raízes grossas e finas e as cascas, bem como o sedimento também apresentaram valores próximos. A maior razão S/V foi encontrada para o fruto de *L. racemosa*. A **Figura 23c** mostra a relação entre as razões S/V e C/V da espécie *R. mangle*. A maior razão C/V foi exibida pelas amostras de folhas verdes, senescentes e folha de serapilheira. De forma semelhante às demais espécies, verificou-se maior razão S/V para os sedimentos, galhos, raízes grossas e finas e casca (razão maior que 1) e reduzida razão C/V (razão menor que 0,5) para estes tecidos. Devido à semelhança de valores entre as razões S/V e C/V dos sedimentos e dos galhos e raízes grossas das espécies de manguezal, infere-se que os mesmos possuem uma assinatura característica de tecido lenhoso. As fontes que podem estar contribuindo com matéria orgânica para os sedimentos são os galhos ou as raízes das espécies.

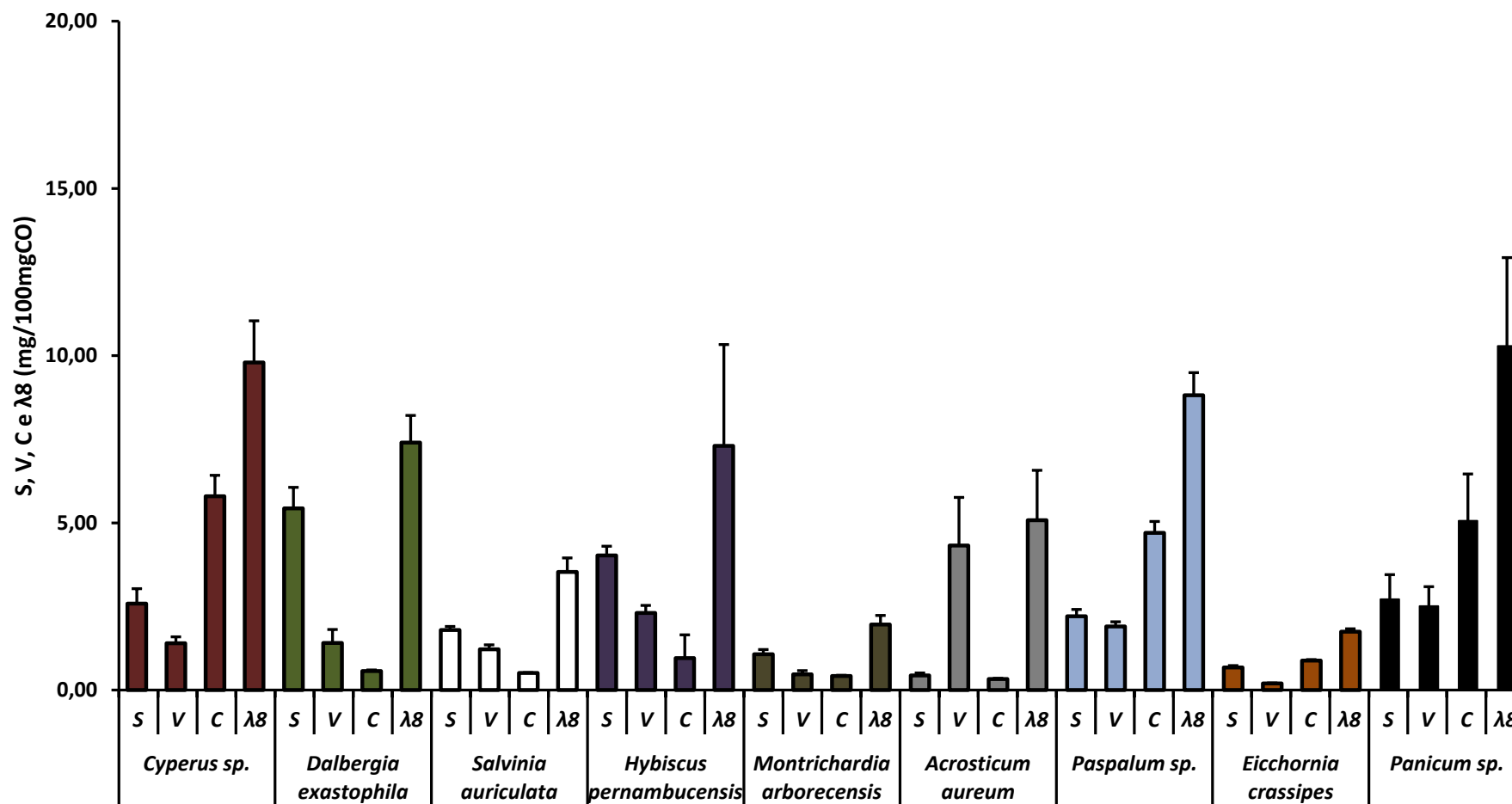
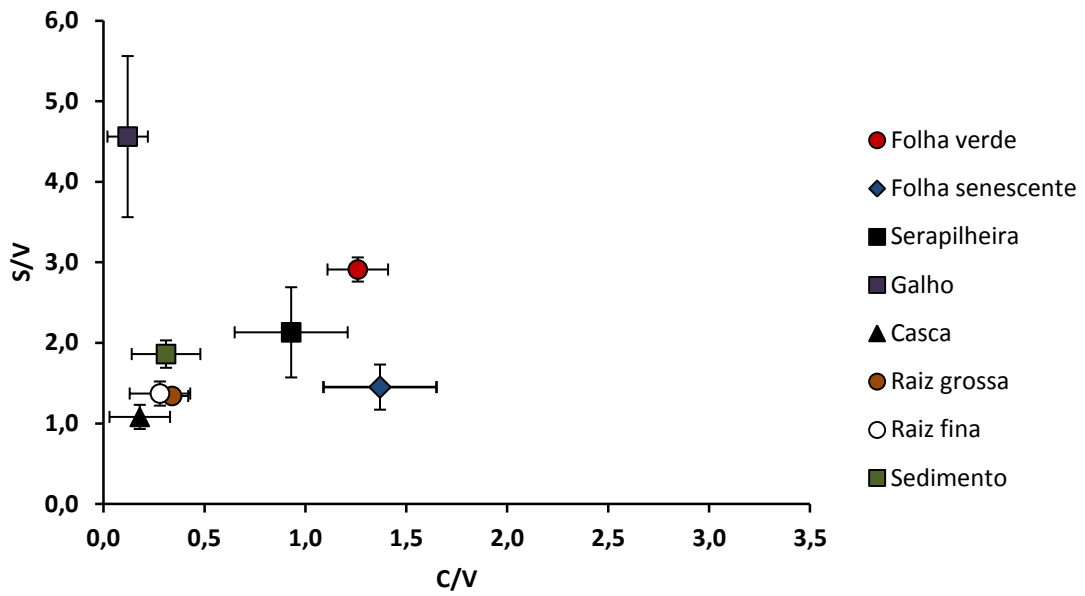
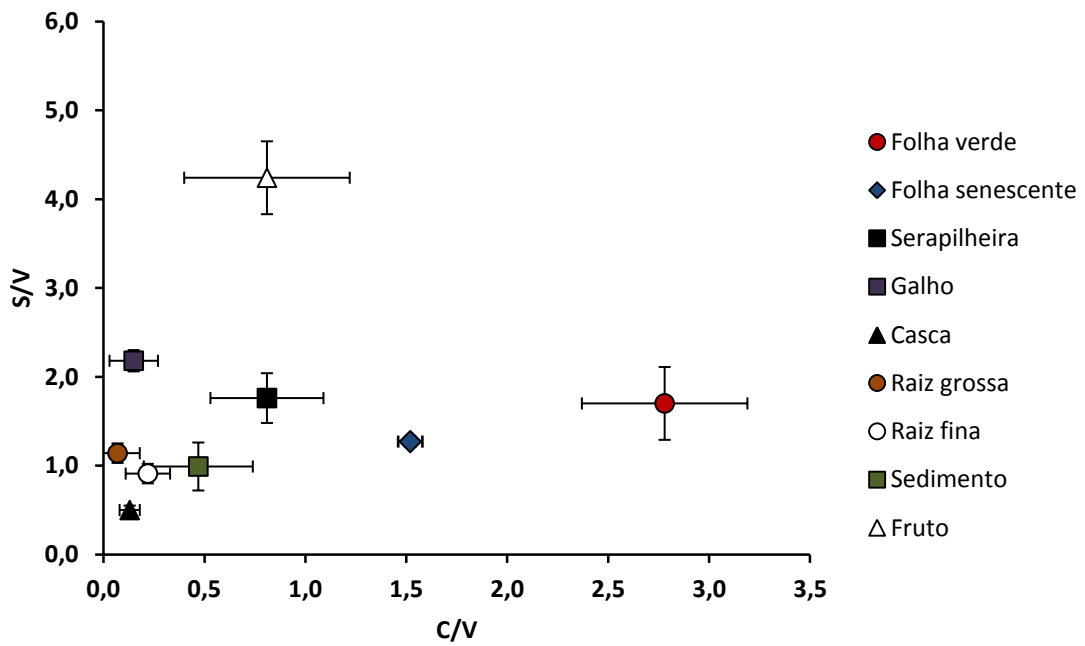


Figura 22: Concentração (mg/100mgCO) dos fenóis S, V e C nos tecidos vegetais das espécies associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (n = 3).

(a)



(b)



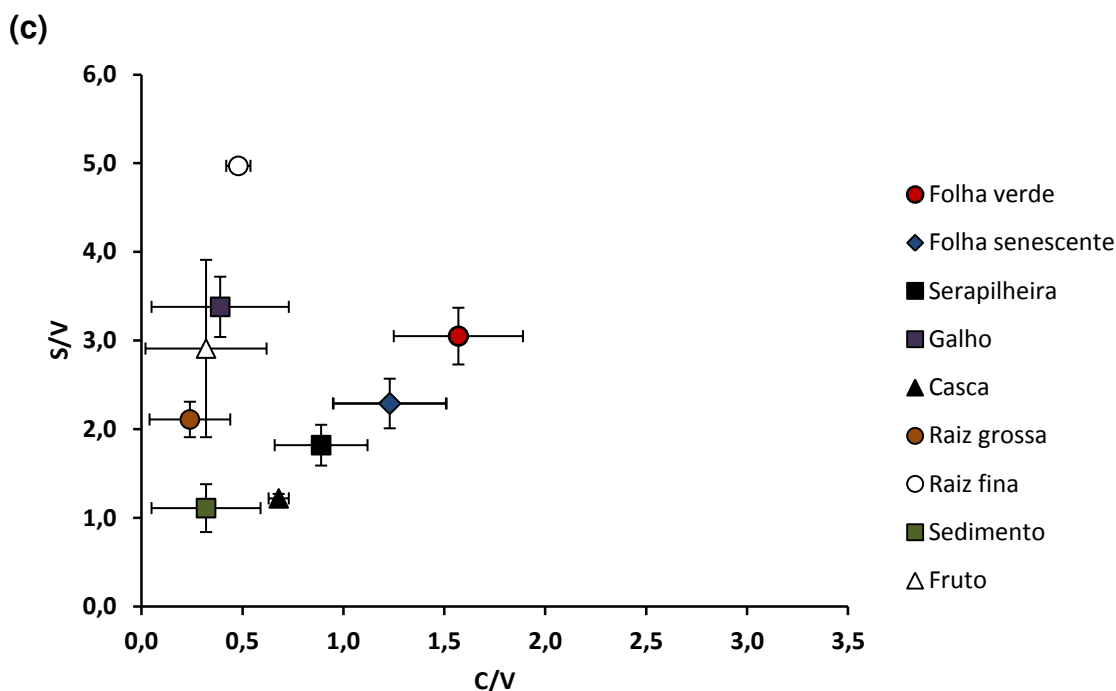


Figura 23: Relação entre as razões S/V e C/V no sedimentos e nos tecidos vegetais das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul: (a) *A. germinans*, (b) *L. racemosa* e (c) *R. mangle* (n = 4).

A **Figura 24** mostra os resultados condensados das razões S/V e C/V para as três espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Observa-se que as razões S/V e C/V dos tecidos vegetais do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul não são comparáveis com os valores de Hedges e Mann (1979) (caixas azul, verde e vermelha na Figura 24). Os resultados das amostras de galho, raiz grossa e casca apresentaram reduzida concentração de fenóis cinâmicos, o que refletiu em uma razão C/V maior que zero, fazendo com que estas amostras não se incluam na faixa de variação descrita por Hedges e Mann (1979) para tecidos lenhosos de angiospermas. Este fato sugere que o tecido lenhoso de angiosperma em áreas tropicais apresenta reduzida concentração de fenóis do grupo cinâmico, diferente do descrito para regiões temperadas, onde a concentração de fenóis do grupo cinâmico é zero. Os tecidos foliares (folha verde, folha senescente e folha de serapilheira) também não se encaixaram na faixa de variação descrita por Hedges e Mann para tecidos não lenhosos de angiospermas. Tais tecidos corresponderam à faixa de variação para gramíneas. Assim, verifica-se que os dados apresentados por

Hedges e Mann (1979) para amostras de regiões temperadas não podem ser aplicados para amostras do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

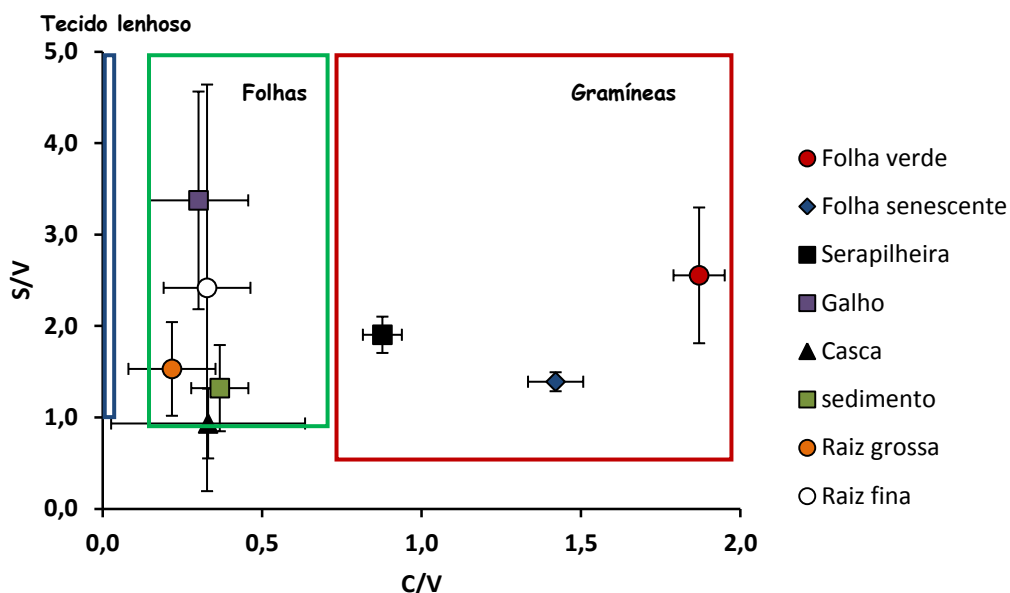


Figura 24: Relação entre as razões S/V e C/V do sedimento e do tecido vegetal das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. As caixas em azul, verde e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes segundo Hedges e Mann (1979).

Para as outras espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul observa-se maior razão C/V (**Figura 25**) para as espécies *Eicchornia crassipes*, *Cyperus* sp., *Paspalum* sp. e *Panicum* sp. A razão C/V para a espécie *Eicchornia crassipes* (4,46) foi maior que a razão encontrada por Hedges *et al.* (1986). A espécie *Dalbergia exastophila* exibiu maior razão S/V quando comparada às demais espécies (**Apêndice 5**). A espécie *Acrosticum aureum* apresentou razões S/V e C/V próximas a zero, sendo característico de pteridófitas (gimnosperma). Esta tendência foi semelhante à encontrada por Lallier-Vergès *et al.* (2008).

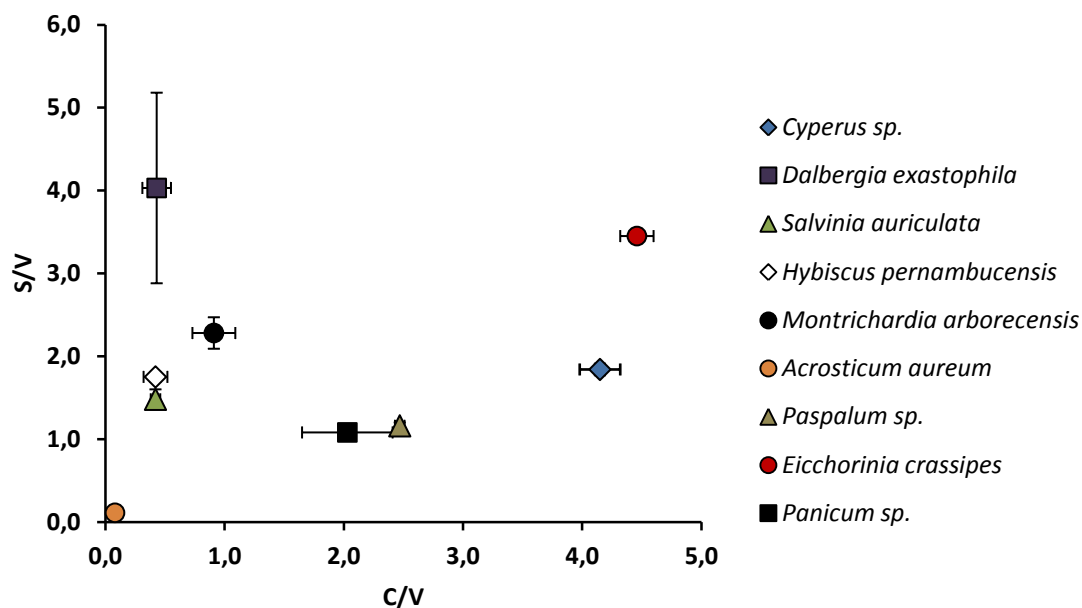
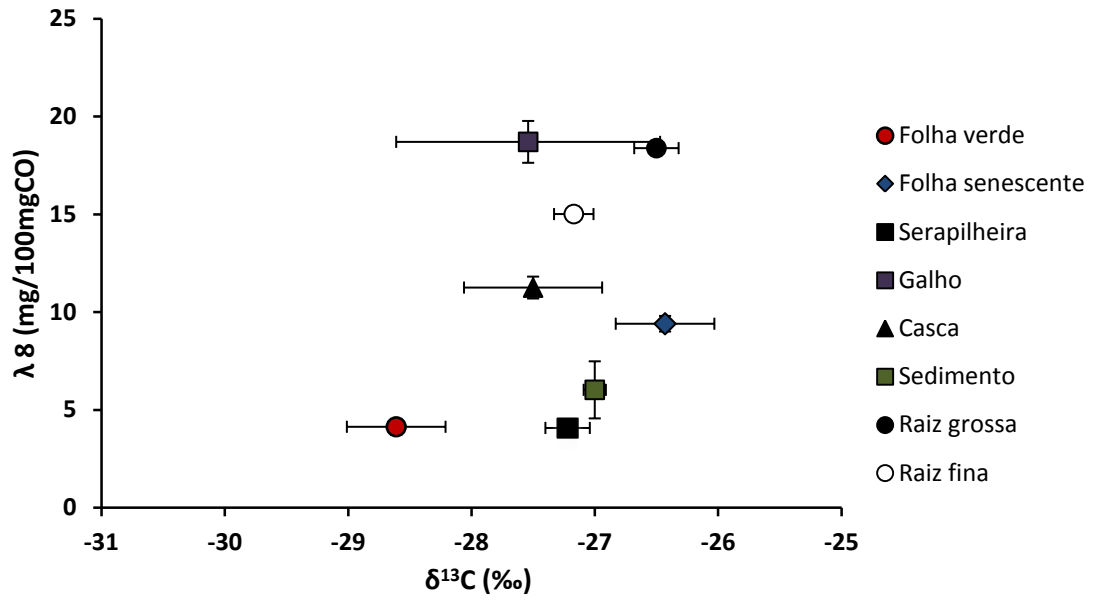


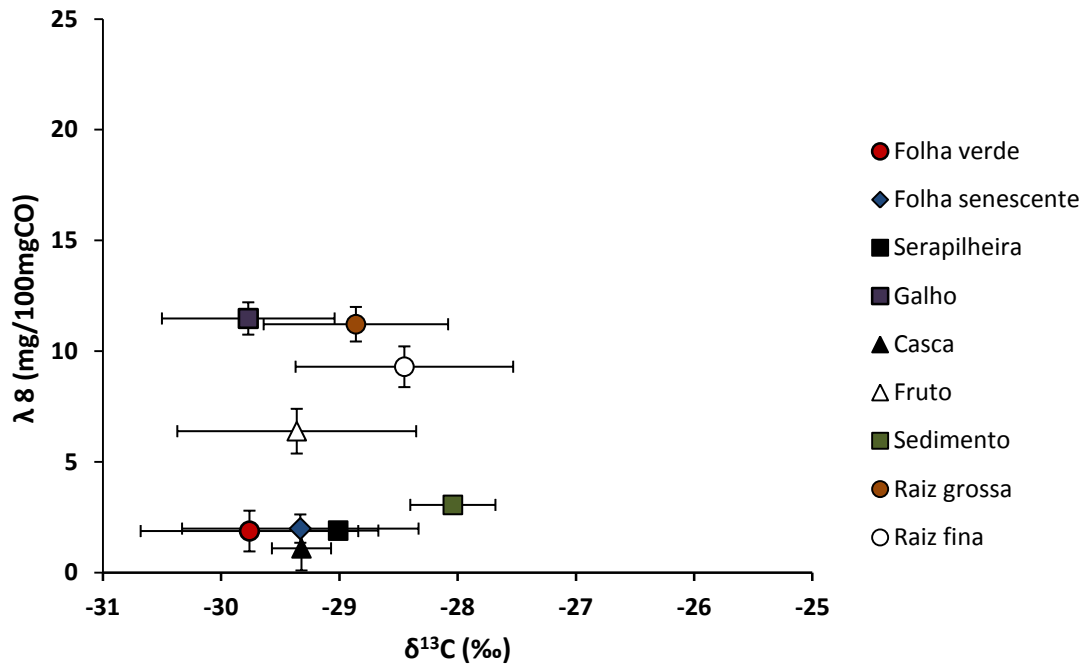
Figura 25: Relação entre as razões S/V e C/V das espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (n = 3).

A **Figura 26a** apresenta a relação entre o somatório dos fenóis derivados da oxidação da lignina ($\lambda 8$) e a composição isotópica dos tecidos vegetais de *A. germinans*. A partir deste gráfico, observa-se que os tecidos raiz grossa, raiz fina e galho apresentaram maior concentração de lignina e $\delta^{13}\text{C}$ (em torno de -27‰), característicos de tecidos lenhosos. Para a espécie *L. racemosa* (**Figura 26b**), a composição isotópica dos tecidos também foi característica de plantas com metabolismo C3. As maiores concentrações de lignina encontradas em raiz grossa, raiz fina e galho foram semelhantes àsquelas de *A. germinans*. A composição isotópica mais pesada foi encontrada no sedimento em comparação aos tecidos de *L. racemosa* (**Figura 26b**). Para *R. mangle*, a composição isotópica foi mais leve nas amostras de folha verde e galho. Este último também apresentou maior concentração de lignina. Na **Figura 26c** verifica-se um agrupamento dos tecidos raiz grossa, raiz fina e sedimento que apresentaram valores próximos de $\lambda 8$ e $\delta^{13}\text{C}$ (‰). Para as espécies associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (**Figura 27**) verifica-se a gramínea *Panicum sp.* e a espécie *Cyperus sp.* com elevada concentração de lignina.

(a)



(b)



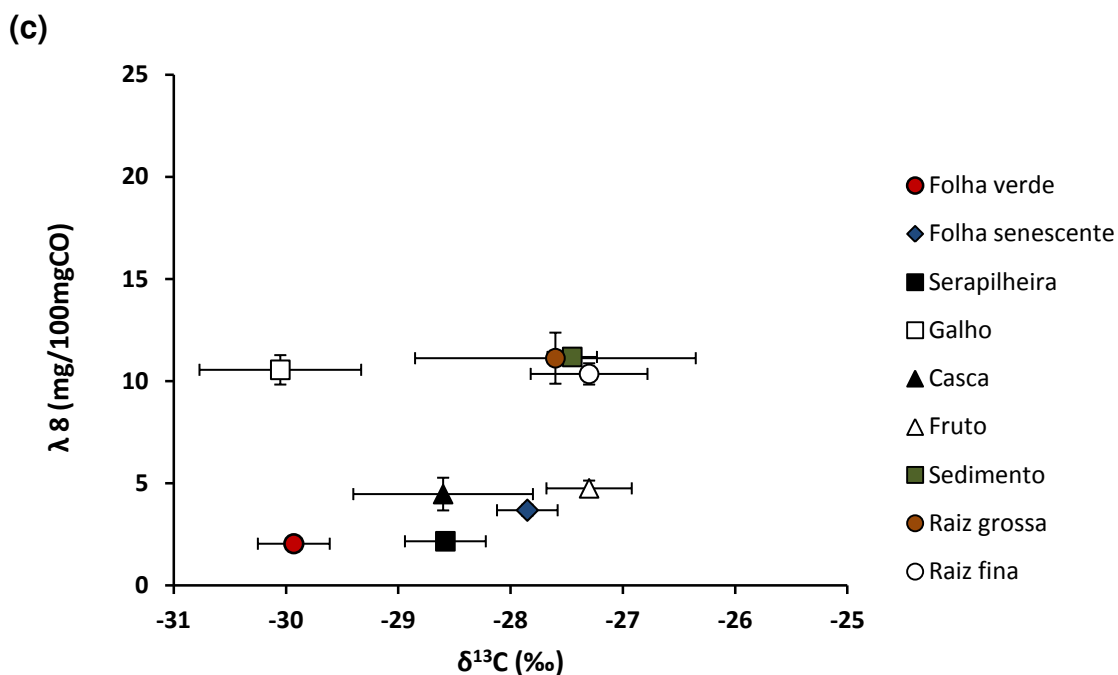


Figura 26: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nos sedimentos e nos tecidos vegetais das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul: (a) *A. germinans*, (b) *L. racemosa* e (c) *R. mangle* (n=4).

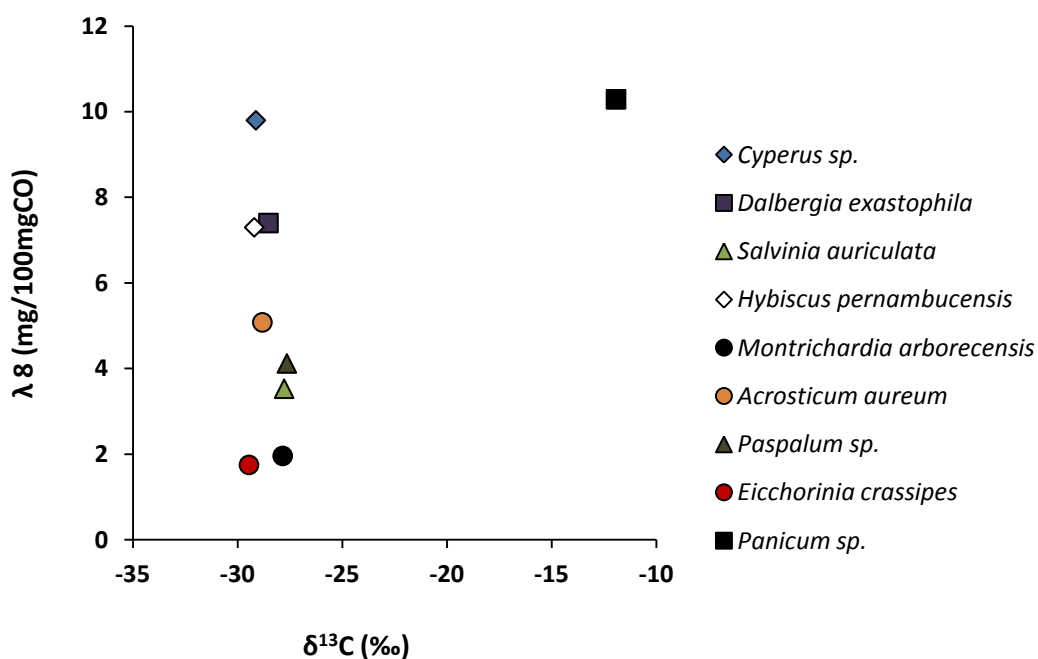
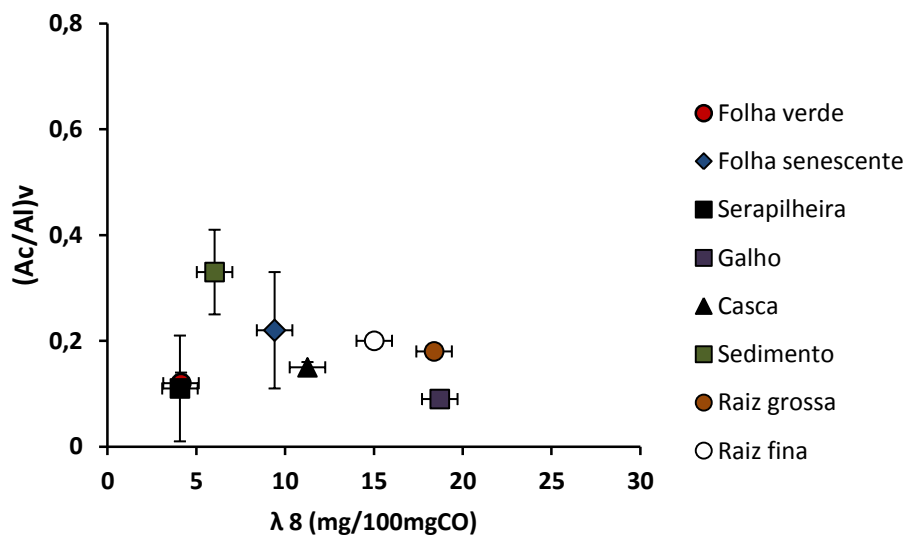


Figura 27: Relação entre $\lambda 8$ (mg/100mgCO) e $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nas espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul (n = 3).

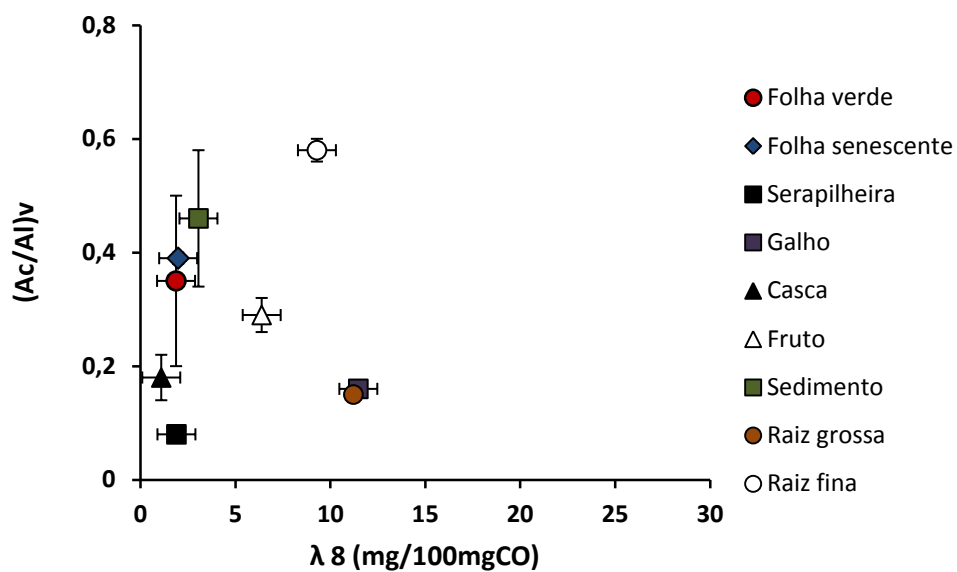
A **Figura 28a** exibe a relação entre a razão (Ac/Al)v e $\lambda 8$ (mg/100mgCO) para *A. germinans*. Verifica-se que o sedimento apresentou maior razão (Ac/Al)v quando comparado aos tecidos vegetais. Para as espécies *L. racemosa* e *R. mangle*, os tecidos que exibiram maior razão (Ac/Al)v foram fruto e casca, respectivamente (**Figura 28b,c**). A partir destes resultados é possível observar que os sedimentos apresentam uma matéria orgânica pouco degradada, com razão (Ac/Al)v foi menor 0,5. Esta menor razão evidenciada para os sedimentos pode ser relacionada à baixa erosão e à fonte de matéria orgânica que é a vegetação do próprio manguezal. Já os tecidos vegetais das três espécies do manguezal apresentaram razões (Ac/Al)v características de material “fresco” (Hedges *et al.*, 1988).

Em relação às espécies associadas, *Eichhornia crassipes* e *Montrichardia arborescens* apresentaram maior razão (Ac/Al)v (**Figura 29**). A razão (Ac/Al)v observada para a espécie *Eichhornia crassipes* (0,50) foi maior que a razão encontrada por Hedges e Clark (1986) (0,40).

(a)



(b)



(c)

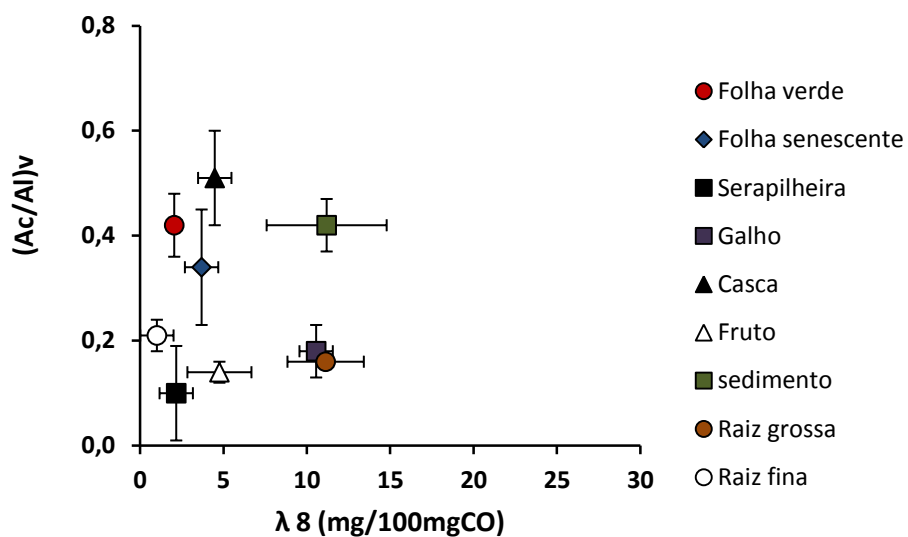


Figura 28: Relação entre a razão (Ac/Al)v e $\lambda 8$ (mg/100mgCO) nos sedimentos e nos tecidos vegetais das espécies do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul: (a) *A. germinans*, (b) *L. racemosa* e (c) *R. mangle* (n = 4).

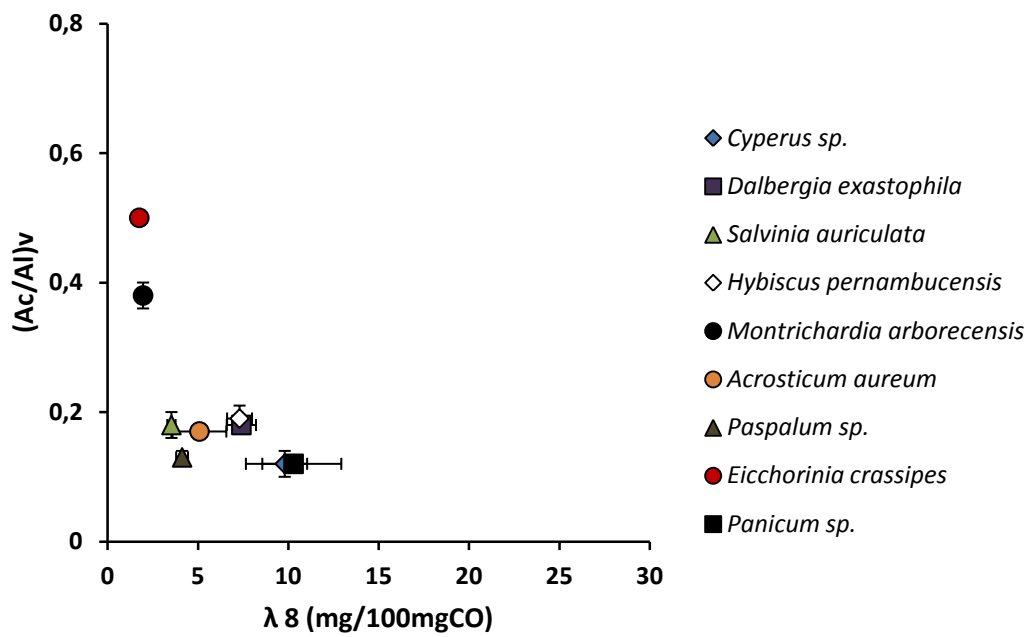


Figura 29: Relação entre a razão $(Ac/Al)v$ e $\lambda 8$ (mg/100mgCO) nas espécies vegetais associadas ao estuário do rio Paraíba do Sul ($n = 3$).

6.4. Caracterização dos fenóis de lignina para as fontes combinadas de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul

As amostras de solo e vegetação da bacia de drenagem, bem como as amostras de sedimento e tecidos vegetais das espécies de manguezal foram avaliados em conjunto com os indicativos de fontes (**Figura 30**). As caixas em azul, verde e vermelho na **Figura 30** relacionam-se aos indicativos de fontes sugeridos por Hedges e Mann (1979). Observa-se que os solos de pastagem e cana-de-açúcar apresentam como fonte de matéria orgânica as folhas de angiospermas lenhosas. Esta matéria orgânica de característica não lenhosa provavelmente é oriunda da antiga vegetação (mata). Além disso, estes solos apresentaram a assinatura isotópica de mistura de fontes de matéria orgânica (originadas de plantas C_3 e C_4), indicando a presença de matéria orgânica da vegetação original (mata). Ao longo do tempo, as gramíneas C_4 (pastagem e cana-de-açúcar) têm enriquecido a composição isotópica do carbono dos solos em relação à vegetação C_3 , evidenciando, assim, que a composição isotópica do carbono deve ser usada para distinguir as fontes de lignina nos solos. Isto implica que as práticas de uso da terra atuais na bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul fornecem um sinal da atual vegetação para os solos. Todavia, ainda é possível detectar a presença da matéria orgânica da antiga vegetação.

Verifica-se que os resultados para os solos e a vegetação da bacia de drenagem aderem ao modelo proposto por Hedges e Mann (1979). Entretanto, para os sedimentos e tecidos vegetais das espécies de manguezal verifica-se uma incongruência nos valores das razões S/V e C/V em relação aos dados da literatura (Hedges e Mann, 1979). Conforme descrito na seção anterior, os tecidos lenhosos do manguezal apresentaram concentração quantificável de fenóis do grupo cinâmico, acarretando em uma razão C/V > 0. Assim, pode-se considerar que os tecidos lenhosos de áreas tropicais apresentam baixas concentrações de fenóis do grupo cinâmico. Conseqüentemente, o modelo de Hedges e Mann (1979) não se aplica fielmente às áreas tropicais. De forma a melhor elucidar as fontes de matéria orgânica em estuários tropicais, o mais indicado é utilizar o LPVI (Índice de Fenol de Lignina em Vegetação).

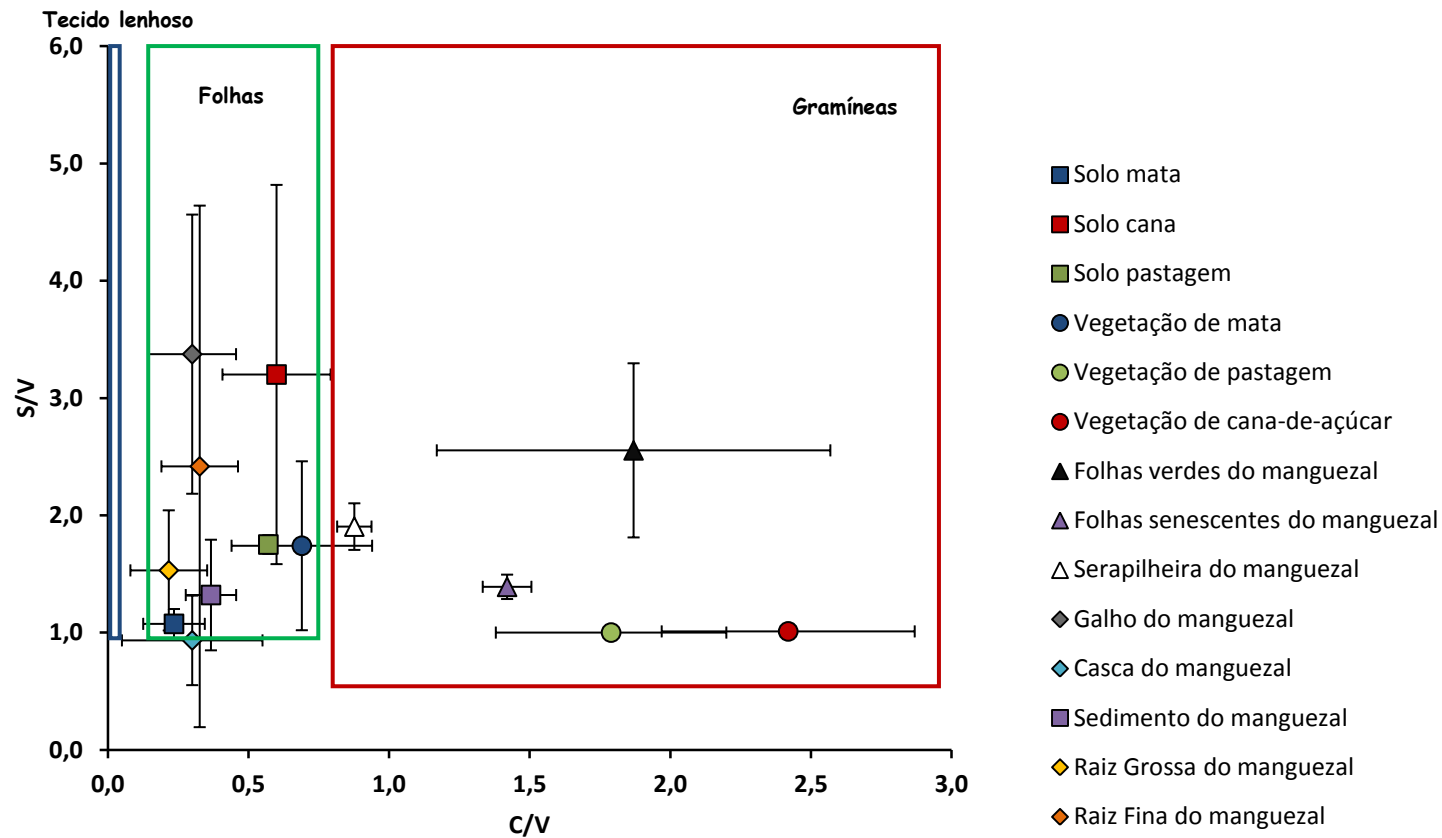


Figura 30: Relação S/V e C/V nas fontes combinadas de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul. As caixas em azul e vermelho mostram a variação para o indicativo de fontes segundo Hedges e Mann (1979) e as caixas com linhas tracejadas mostram a variação para as fontes de matéria orgânica para o estuário do rio Paraíba do Sul.

De acordo com Tareq *et al.* (2004) a relação entre razões dos fenóis de lignina (S/V e C/V) não fornecem um espectro de resolução claro das mudanças na vegetação de ecossistemas tropicais devido a grande heterogeneidade de vegetação, assim como as diferentes reatividades diagenéticas dos grupos cinâmicos, siríngicos e vanílicos (C > S > V) durante o transporte através do ambiente antes da deposição no sedimento. Dessa forma, estes autores desenvolveram uma equação para definir um novo índice (LPVI - Índice de Fenol de Lignina em Vegetação) usando a composição dos fenóis de lignina para identificar as mudanças na vegetação. Para calcular este índice, os grupos S, V e C são expressos em porcentagem (%) em relação ao total de lignina (λ_8). A **Tabela 11** mostra a média e a variação do LPVI segundo Tareq *et al.* (2004). A equação para o cálculo do LPVI é mostrada abaixo:

$$LPVI = \left[\frac{S(S+1)}{(V+1)+1} \right] \times \left[\frac{C(C+1)}{(V+1)+1} \right]$$

Tabela 11: Média e variação do Índice de Fenol de Lignina em Vegetação (LPVI) de acordo com Tareq *et al.* (2004).

Tipo de Vegetação	Valores de LPVI		
	Mínimo	Média	Máximo
Tecido lenhoso de Gimnospermas	1	1	1
Tecido não lenhoso de Gimnospermas	12	19	27
Tecido lenhoso de Angiospermas	67	181	415
Tecido não lenhoso de Angiospermas	378	1090	2782

O LPVI foi calculado para as fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul e seus valores correspondentes são mostrados na **Tabela 12 e Figura 31**. Para o solo de mata, a fonte característica foi o tecido lenhoso de angiospermas. Os solos cultivados com cana-de-açúcar e pastagem apresentaram como fonte o tecido não lenhoso podendo ser proveniente das gramíneas Além disso, verifica-se que a matéria orgânica destes solos encontra-se em estado de degradação mais avançado. As vegetações de pastagem e cana-de-açúcar exibiram LPVI relacionado às gramíneas,

confirmando o indicativo de fontes (relação S/V e C/V) proposto de Hedges e Mann (1979). O LPVI dos galhos, raízes grossas, raízes finas e cascas das árvores de manguezal confirmam sua característica lenhosa. O sedimento apresentou LPVI característico de tecido lenhoso de angiospermas. Já os tecidos foliares do manguezal mostraram LPVI para tecidos não lenhosos de angiospermas. Os dados para tecidos foliares de manguezal não aderem ao modelo de Hedges e Mann (1979). Entretanto, as folhas (verdes, senescentes e serapilheira) encaixam-se ao modelo LPVI – apesar do índice de folhas verdes ser superior ao valor máximo encontrado por Tareq *et al.* (2004). O índice LPVI pode ser usado como uma ferramenta para ajustar o modelo de Hedges e Mann (1979) para as regiões tropicais.

Tabela 12: Valores do Índice de Fenol de Lignina em Vegetação (LPVI) para as fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul

Fontes	LPVI
Solo mata	157
Solo cana	1216
Solo pastagem	997
Vegetação de mata	804
Vegetação de pastagem	2228
Vegetação de cana-de-açúcar	3050
Folhas verdes do manguezal	6577
Folhas senescentes do manguezal	2712
Serapilheira do manguezal	1618
Galho do manguezal	414
Casca do manguezal	143
Sedimento do manguezal	255
Raiz Grossa do manguezal	377
Raiz Fina do manguezal	190

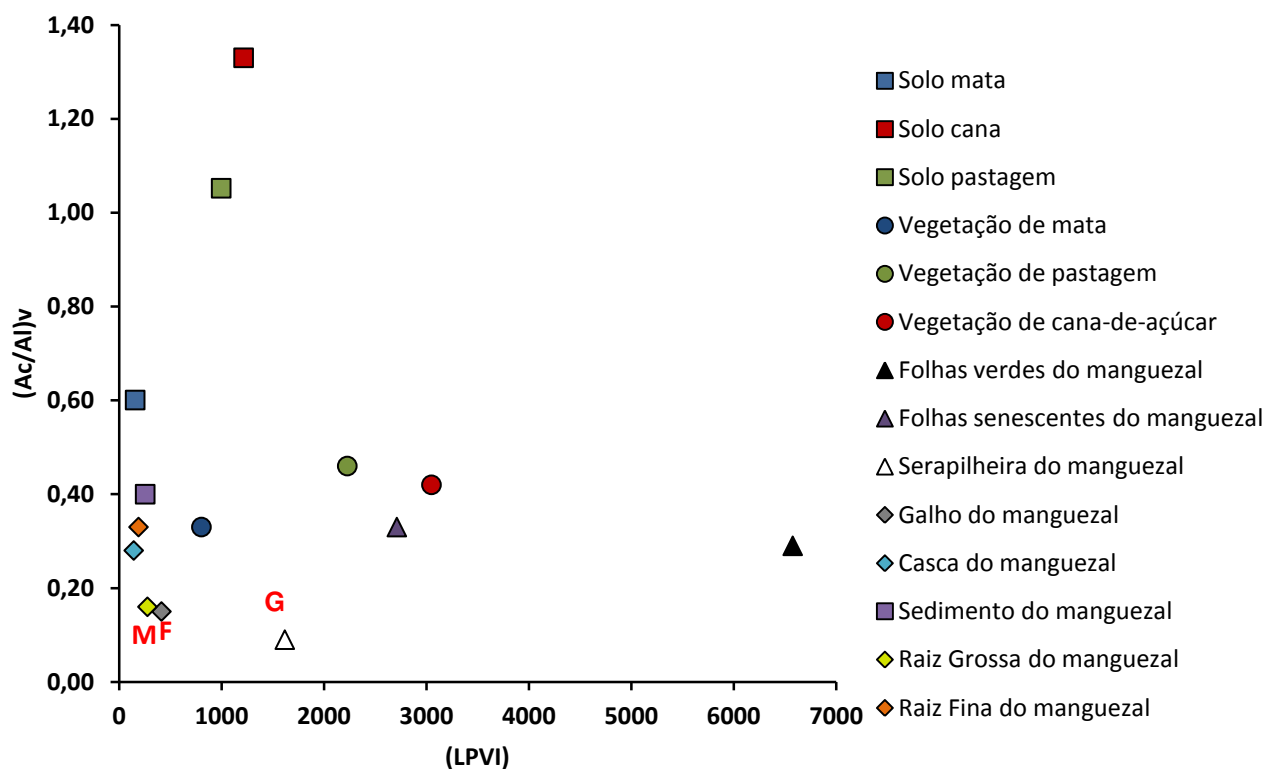


Figura 31: Relação entre a razão $(Ac/Al)_v$ e o LPVI das fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul (M: tecido lenhoso de angiospermas; F: tecido foliar de angiospermas; G: gramíneas).

Farella *et al.* (2001) determinaram os fenóis de lignina na matéria orgânica em suspensão para avaliar o impacto da retirada da floresta no transporte de matéria orgânica terrígena no rio Tapajós, um dos mais importantes tributários do rio Amazonas. Neste contexto, de acordo com os resultados dos sinais e a composição dos fenóis de lignina da matéria orgânica sedimentar recentemente depositada, os autores sugerem que um intenso desmatamento nas últimas décadas tem modificado o fluxo de materiais sedimentares para o ecossistema aquático pelo fato de alterar o fluxo terrígeno de húmus e solos derivados da bacia de drenagem. Farella *et al.* (2001) observaram que o sinal dos fenóis de lignina no material recentemente erodido foi predominantemente foliar, oriundo da vegetação original.

Rezende *et al.* (2010) utilizaram traçadores geoquímicos para avaliar o impacto dos diversos usos da terra na formação dos depósitos sedimentares

em diferentes canais fluviais que drenam a Baía de Sepetiba. A bacia de drenagem era inicialmente formada por floresta da Mata Atlântica e área de manguezal, as quais nos dias atuais estão altamente fragmentadas. Atualmente, a bacia de drenagem é dominada por pastagem e plantações e as sub-bacias de drenagem são dominadas pela agricultura, pastagem e urbanização.

Para avaliar a contribuição de várias fontes para o material particulado e para os sedimentos, Rezende *et al.* (2010) utilizaram um modelo de mistura de três componentes. Os componentes utilizados foram: $\delta^{13}\text{C}$ (para avaliar a contribuição de gramíneas C4); razão $(\text{C/N})_a$ (para distinguir entre material de vegetais superiores e fitoplâncton) e LPVI (para diferenciar material foliar/lenhoso e gramíneas). O índice LPVI (Índice de Fenol de Lignina em Vegetação) foi desenvolvido para identificar a fonte da vegetação (Tareq *et al.*, 2004). A partir desta análise, Rezende *et al.* (2010) encontraram que o material particulado em suspensão foi dominado por material de origem fitoplanctônica (79%) e a contribuição de plantas vasculares foi dominada por material foliar (14%) em relação à gramínea C4 (1%).

A partir dos resultados dos fenóis de lignina em sedimento e do material particulado em suspensão, os autores concluíram que apesar da mudança no uso da terra, o sinal biogeoquímico da vegetação original (floresta) ainda é persistente. Isto sugere que mesmo após a retirada da vegetação original a bacia de drenagem continua a exportar a “assinatura” da cobertura vegetal anterior. Esta tendência é distinta da maioria dos estudos que mostram que os solos e as demais frações da matéria orgânica assumem o sinal da nova vegetação em curto prazo de substituição (Martinelli *et al.*, 1999; Krusche *et al.*, 2002; Bernardes *et al.*, 2004).

Os resultados de composição isotópica, fenóis de lignina e LPVI permitiram avaliar no presente estudo que o sinal da nova vegetação (vegetação C₄) já é detectado nos solos da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Apesar destes solos ainda possuírem a assinatura geoquímica da vegetação anterior (vegetação C₃), a diagênese avançada da matéria orgânica de origem foliar da vegetação C₄ proporcionou mudanças na matéria orgânica

destes solos. Estes resultados confirmam a hipótese de que a mudança no uso da terra na bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul altera a matéria orgânica dos solos. Os sedimentos do manguezal do rio Paraíba do Sul, por sua vez, foram caracterizados pela matéria orgânica de origem lenhosa proveniente da própria vegetação do manguezal.

7. CONCLUSÕES

- Os materiais de referência interna do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) caracterizados neste estudo podem ser utilizados no controle de qualidade de lotes analíticos a fim de garantir a confiabilidade das análises químicas.
- Os indicativos de fontes propostos por Hedges e Mann (1979) para regiões temperadas não se aplicam totalmente às regiões tropicais. O modelo dos referidos autores pode ser utilizado para as amostras de solos e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Porém, para as amostras de sedimento e vegetação de manguezal, o modelo não se ajusta fielmente;
- De acordo com os dados da composição isotópica e dos fenóis de lignina, verificou-se que solos sob cultivo de cana-de-açúcar e pastagem ainda apresentam a assinatura geoquímica da vegetação original. Porém, devido à degradação avançada da matéria orgânica destes solos, o sinal da nova vegetação está sendo gradativamente incorporado à matéria orgânica dos mesmos;
- A transformação da vegetação natural em áreas de cultivo de cana-de-açúcar e pastagem, além de contribuir para a mudança na qualidade da matéria orgânica, ocasionou a redução do teor de carbono orgânico nestes solos;
- Os sedimentos das rizosferas das três espécies de manguezal apresentaram composição isotópica e de fenóis de lignina característicos de material lenhoso, sendo os galhos e as raízes da vegetação de manguezal as principais fontes de matéria orgânica.

8. REFERÊNCIAS

- ALLAN, D.J. Landscapes and riverscapes: the influence of land use on stream ecosystem. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 35: 257–284, 2004.
- AITKENHEAD, J.A.; MCDOWELL, W.H. Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. *Global Biogeochemical Cycles*, 14: 127-138, 2002.
- BENNER, R.; FOGEL, M.L.; SPRAGUE, E.K. Diagenesis of belowground of *Spartina alterniflora* in salt-marsh sediments. *Limnology and Oceanography*, 36: 1358-1374, 1991.
- BENNER, R.; WELIKY, K.; HEDGES, J.I. Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Molecular-level analyses of neutral sugars and lignin-derived phenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1991-2001, 1990.
- BERNARDES, M.C.; MARTINELLI, L.A.; KRUSCHE, A.V.; GUEDEMAN, J.; MOREIRA, M.; VICTORIA, R.L.; OMETTO, J.P.H.B.; BALLESTER, M.V.R.; AUDENKANPE, A.K.; RICHEY, J.E.; HEDGES, J.I. Riverine organic matter composition as a function of land use changes, Southeast Amazon. *Ecological Applications*, 14: 263-279, 2004.
- BERNARDES, M.C. Dinâmica do carbono orgânico dissolvido e o uso de biomarcadores na bacia hidrográfica do rio Piracicaba-SP. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 103p, 2000.
- BERNINI, E.; SILVA, M.A.B.; CARMO, T.M.; CUZZUOL, G.R.F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica*, 29: 689-699, 2006.
- BERNINI, E.; REZENDE, C.E. Estrutura da vegetação em florestas de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*, 18(3): 491-502, 2004.
- BIANCHI, T.S.; LAMBERT, C.D.; SANTSCHI, P.H.; GUO, L. Sources and transport of land-derived particulate and dissolved organic matter in the Gulf of Mexico (Texas shelf/slope): The use of Lignin-phenols and loliolides as biomarkers. *Organic Geochemistry*, 27: 65-78, 1997.
- BOUILLON, S.; CONNOLLY, R.M.; LEE, S.Y. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: recent insights from stable isotopes studies. *Journal of Sea Research*, 59: 44-58, 2008.

- CALASANS, C.; PEDROSA, P.A.; REZENDE, C.E. Annual dynamics of dissolved and particulate organic matter (C and N) in a subtropical fluvial-lacustrine system (Cima Lake- Brazil). *Geochimica brasiliensis*, 17: 26-36, 2003.
- CALASANS, C.V.C. Origem e dinâmica da matéria orgânica em um sistema fluvio lacustre da região Norte Fluminense. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 100p, 1998.
- CAMARGO, A.O.; SANTOS, G.A.; GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: Santos, G.A.; Camargo, A.O. Fundamentos da matéria orgânica de solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Ed. Gênese, 1999.
- CARVALHO, F.A.; BRAGA, J.M.A.; GOMES, J.M.L.; SOUZA, J.S.; NASCIMENTO, M.T. Comunidade arbórea de uma floresta de baixada aluvial no município de Campos dos Goytacazes, RJ. *Cernes*, 12: 157-166, 2006.
- CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E. MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; LACERDA, L.D. Seasonal variation of particulate heavy metals in the lower Paraíba do Sul River, RJ, Brazil. *Environmental Geology*, 37: 297-301, 1999.
- CLEVELAND, C.C.; NEFF, J.C.; TOWNSEND, A.R.; HOOD, E. Composition, Dynamics, and Fate of Leached Dissolved Organic Matter in Terrestrial Ecosystems: Results from a Decomposition Experiment. *Ecosystems*, 7: 275-285, 2004.
- COSTA, G. Caracterização histórica, geomorfológica e hidráulica do estuário do rio Paraíba do Sul. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 97p, 1994.
- DELAUNE, R.D.; LINDAU, C.W. Signature of organic carbon in estuarine bottom sediment as an indicator of carbon export from adjacent marshes. *Biogeochemistry*, 4: 225-230, 1987.
- DESJARDINS, T.; BARROS, E.; SARRAZIN, M.; GIRARDIN, C.; MARIOTTI, A. Effects of forest conversion to pasture on soil carbon content and dynamics in Brazilian Amazônia. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 103: 365-373, 2004.
- DITTMAR, T.; LARA, R. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 1403-1414, 2001.
- ELLISON, A.M.; FARNSWORTH, E.J.; TWILLEY, R.R. Facultative mutualism between red mangroves and root-fouling sponges in Belizean mangal, *Ecology*, 77: 2431-2444, 1996.

- ERTEL, J.R.; HEDGES, J. I.; DEVOL, A.H.; RICHEY, J.E. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography*, 31: 739-754, 1986.
- FARELLA, N.; LUCOTTE, M.; LOUCHOUARN, M.R. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry*, 32: 443-1458, 2001.
- FEIGL, B.J.; MELILLO, J.; CERRI, C.C. Changes in the origin and quality of soil organic matter after pasture introduction in Rondonia (Brazil). *Plant and Soil*, 21: 21-29, 1995.
- FIORETTO, A.; DI NARDO, C.; PAPA, S.; FUGGI, A. Lignin and cellulose degradation and nitrogen dynamics during decomposition of three leaf litter species in a Mediterranean ecosystem. *Soil Biology & Biochemistry*, 37: 1083-1091, 2005.
- GONEEA, M.E.; PAYTAN, A.; HERRERA-SILVEIRA, J.A. Tracing organic matter sources and carbon burial in mangrove sediments over the past 160 years. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 61: 211-227, 2004.
- GOÑI, M.A.; HEDGES, J.I. Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 2965-2981, 1995.
- GOÑI, M.A.; MONTGOMERY, S. Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: a lignin analysis of geochemical samples. *Analytical Chemistry*, 72: 3116- 3121, 2000.
- HEDGES, J.; KEIL, R.G.; BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, 27: 195-212, 1997.
- HEDGES, J.I.; KEIL, R.G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49: 81-115, 1995.
- HEDGES, J.I.; COWIE, G.L.; RICHEY, J.F. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and Oceanography*, 39: 743-761, 1994.
- HEDGES, J. I. Compositional indicators of organic acid sources and reactions in natural environments. In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. E. M. Perdue; E. T. Gjessing (Eds.). Dahlem Konferenzen, pp. 43-63, 1990.
- HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; COWIE, G. L. Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay. *Limnology and Oceanography*, 33: 1137-1152, 1988.

- HEDGES, J.I.; CLARK, W. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, 31: 717-738, 1986.
- HEDGES, J.I.; ERTEL, J.R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 54: 174-178, 1982.
- HEDGES, J.I., MANN, D.C. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1803-1807, 1979.
- HEIM, A.; HOFMANN, A.; SHMIDT, M. W.I. Forest-derived lignin biomarkers in an Australian oxisol decrease substantially after 90 years of pasture. *Organic Geochemistry*, 41: 1219-1224, 2010.
- HERTKON, N., CLAUS, H., SCHMITT-KOPPLIN, Ph., PERDUE, E.M.. Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms. *Environmental Science and Technology*, 36: 4334-4345, 2002.
- HOFRITCHER, M. Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme and Microbial Technology*, 30: 454-466, 2002.
- KALBITZ, K.; SOLINGER, S.; PARK, J.H.; MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science*, 165: 277-304, 2000.
- KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S; DITTMAR, T; MARCHAND, C. organic carbon dynamics in mangrove ecosystem: a review. *Aquatic Botany*, 89: 201-219, 2008.
- KRÜGER, G.C.T.; CARVALHO, C.E.V.; FERREIRA, A.G.; GONÇALVES, G.M.; TRUCCOLO, E.C.; SCHETTINI, C.A.F. Dinâmica do carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Paraíba do Sul, RJ, sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. *Atlântica*, 25: 27-33, 2004.
- KRUSCHE, A.V.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L. Composition of particulate organic matter in a disturbed basin of southeast Brazil (Piracicaba River Basin). *Limnology and Oceanography*, 33:1117-1123, 2000.
- KRUSCHE, A. V.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L; BERNARDES, M.C.; CAMARGO, P.B.; BALLESTER, M.V.; TRUMBORE, S.E. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). *Water Research*, 36: 2743-2752, 2002.
- KRUSCHE, A. V.; BALLESTER, M.V.; VICTORIA, R.L; BERNARDES; LEITE, N.K.; HANADA, L.; VICTORIA, D.C.; TOLEDO, A.M.; OMETTO, J.P.; MOREIRA, M.Z.; GOMES, B.M.; BONELLI, N

- DEEGAN, L.; NEILL, C.; THOMAS, S.; AUFDENKANPE, A.K.; RICHEY, J.E. Efeitos das mudanças do uso da terra na biogeoquímica dos corpos d'água da bacia do rio Ji-Paraná, Rondônia. *Acta Amazônica*, 35: 197-205, 2005.
- LALLIER-VÉRGES, E.; MARCHAND, C.; DISNAR, J.R.; LOTTIER, N. Origin and diagenesis of lignin and carbohydrates in mangrove sediments of Gadaloupe (French West Indies): Evidence for a two-step evolution of organic deposits. *Chemical Geology*, 255: 388-398, 2008.
- LOUCHOUARN, P.; AMON, R.M.W.; DUAN, S.; PONDELL, C.; SEWARD, S.M.; WHITE, N. Analysis of lignin-derived phenols in standard reference materials and ocean dissolved organic matter by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Marine Chemistry*, 118: 85-97, 2010.
- LOUCHOUARN, P., LUCOTTE, M., CANUEL, R., GAGNÉ, J.P & RICHARD, L.F. Sources and early diagenesis of lignin and bulk organic matter in the sediments of the Lower St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord. *Marine Chemistry*, 58: 3-26, 1997.
- MACIEL, M.S. Matéria orgânica dissolvida e particulada e seus aspectos quantitativos da caracterização elementar, isotópica e dimensional na porção inferior do rio Paraíba do Sul e seus principais tributários. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 68 p., 2005.
- MARCHAND, C.; DISNAR, J.R.; LALLIER-VÉRGES, E.; LOTTIER, N. Early diagenesis of carbohydrates and lignin in mangrove sediments subject to variable redox conditions (French Guiana). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 131-142, 2005.
- MARTINELLI, L.A.; CAMARGO, P.B.; LARA, R.L.; VICTORIA, R.L.; ARTAXO, P. Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape, boles and fine litter in a tropical forest in Rondônia, Brasil. *Oecologia*, 114: 170-179, 2002.
- MARTINELLI, L.A.; BALLESTER, M.V.R.; KRUSCHE, A.V. Landcover changes and C13 composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba River Basin (southeast region of Brazil). *Limnology and Oceanography*, 44: 1826-1833, 1999.
- MATTSON, T.; KORTELAINEEN, P.; LAUBEL, A.; EVANS, D.; PUGOPAY, M.; RAIKE, A.; CONAN, P. Export of dissolved organic matter in relation to land use along a European climatic gradient. *Science of the Total Environment*, 407: 1967-1976, 2004.
- MAZUREC, A.P. Alterações na matéria orgânica e na fertilidade dos solos submetidos a diferentes usos da terra: uma região de Mata Atlântica no

Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 115p, 2003

- MCCLAIN, M.E.; RICHEY, J.R.; BRANDES, J.A. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. *Global Biogeochemical Cycles*, 11: 295-311, 1997.
- MCCLAIN, M.E.; RICHEY, J.R. Regional-scale linkages of terrestrial and Lotic ecosystems in the Amazon basin: a conceptual model for organic matter. *Archiology. Hydrobiology*. 113; *Large Rivers* 10: 111-125, 1996.
- MCTIERNAN, K.B.; JARVIS, S.C.; SCHOLEFIELD, D.; HAYES, M.H.B.. Dissolved organic carbon losses from grazed grasslands under different management regimes. *Water Research*, 35: 2565–2569, 2001.
- MEDINA, E.; FRANCISCO, A.M. Osmolaty and $\delta^{13}\text{C}$ of leaf tissues of mangrove species from environments of contrasting rainfall and salinity. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 45: 337-344, 1997.
- MELLO. T.B.M. Dinâmica de matéria orgânica em ecossistemas costeiros da região do Baixo Sul da Bahia. Tese de Doutorado, 68p, 2011.
- MEYER, J.L.; WALLACE, J.B.; EGGERT, S.L. Leaf litter as source of dissolved organic carbon in streams. *Ecosystem*, 1: 240-249, 1998.
- MEYERS, P. A., ISHIWATARI, R. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: *Organic Geochemistry - Principles and Applications*. M. H. Engel; S. A. Macko (Eds.), New York: Plenum Press, 861 p, 1993.
- MILTNER, A.; EMEIS, K.C. Terrestrial organic matter in surface sediments of the Baltic Sea, Northwest Europe as determined by CuO oxidation. *Geochimica et Cosmochimica*, 65: 1285-1299, 2001.
- NEFF, J.C.; GREGORY, A.P. Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystem: synthesis and a model. *Ecosystem*, 4: 28-48, 2001.
- NEILL, C.; MELILLO, J.M.; STEUDLER, P.A. CERRI, C.C.; MORAES, J.F.L.; PICCOLO, M.C; BRITO, M. Soil carbon and nitrogen stocks following forest clearing for pasture in the southwestern Brazilian Amazon. *Ecological Applications*, 7: 1216-1225, 1997.
- NIEROP, K.G.; VAN LAGEN, B.; BUURMAN, P. Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. *Geoderma*, 100: 1-24, 2001.
- ONSTAD, G.D.; CANFIELD, D.E.; QUAY, P.D.; HEDGES, J.I. Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA: lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 20: 3539-3546, 2000.

- OPSAHL, S.; BENNER, R. Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4889-4904, 1995.
- OTTO, A.; SIMPSON, M.J. Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil. *Biogeochemistry* 80: 121-142, 2006.
- PANITZ, C.M.N. Produção e decomposição de serrapilheira no manguezal do Itacorubi, Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 601p, 1986.
- PEREIRA, L. S. Melhoria e harmonização de técnicas de extrações total e pseudototal através da determinação de metais pesados em amostras certificadas visando a produção e caracterização de solos e sedimentos de referência interna. Monografia de Graduação, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 85p, 2006.
- PEROGARO, R.F.; SILVA, I.R.; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; FONSECA, S. Fenóis derivados da lignina, carboidratos e aminoaçúcares em serrapilheira e solos cultivados com eucalipto e pastagem. *Revista Árvore*, 35: 359-370, 2011.
- RANGEL, T.P. Biogeoquímica da matéria orgânica nos sedimentos dos estuários do rio das Ostras e rio São João/RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 74p, 2011.
- REQUEJO, A. G.; BROWN, J. S.; BOEHM, P. D. 1986. Lignin geochemistry of sediments from the Narragansett Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2707-2717.
- REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C.; MARTINELLI, L.A.; TSAMAKIS, E.; HEDGES, J.I.; KEIL, R.G. Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba bay – RJ, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87: 1-8, 2010.
- REZENDE, C. E. Origem, transporte e destino da matéria orgânica na interface fluvio-marinha, sob diferentes condições de uso do solo e sua relação com o trânsito de poluentes metálicos na baía de Sepetiba - RJ. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 193p, 1993.
- RIBAS, L.M. BALDOTTO, M.A.; CANELLAS, L.P. REZENDE, C.E. Qualidade e mobilidade da matéria orgânica de sistemas adjacentes à Lagoa de Cima, Campos dos Goytacazes, RJ. *Geochimica Brasiliensis*, 22: 103-113, 2008.
- RICHEY, J.E.; HEDGES, J.I.; DEVOL, A.H.; QUAY, P.D.; R.VICTORIA, MARINELLI, L.A. FORSBERG, B.R. Biogeochemistry of carbon in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, 35: 352-371, 1990.

- RUMPEL, C.; CHABBI, A.; NUNAN, N.; DIGNAC, M-F. Impact of land use on the molecular composition of soil organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 431-434, 2009.
- SALOMÃO, M.S.M.B. Biogeoquímica de rios do Estado de São Paulo com bacias de drenagem apresentando diferentes características de ocupação do solo. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2004.
- SANCHEZ-GARCIA, L.; ANDRÉS, J.R.; MARTIN-RÚBI, J.A.; LOUCHUARN, P. Diagenetic state and source characterization of marine sediments from the inner continental shelf on the Gulf of Cádiz (SW Spain), constrained by terrigenous biomarkers. *Organic Geochemistry*. 40: 184-194, 2009.
- SILVA, D.M.L.; OMETTO, J.P. H.B.; LOBO, G.A.; LIMA, W.P.; SCARANELLO, M.A.; MAZZI, E.; ROCHA, H.R. Can land use changes alter carbon, nitrogen and major ion transport in a subtropical Brazilian streams? *Scientia Agricola*, 64: 317-324, 2007.
- SILVA, M.A.L.; CALASANS, C.F.; OVALLE, A.R.; REZENDE, C.E. Dissolved nitrogen and phosphorus dynamics in the lower portion of the Paraíba on the Sul River, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Brazilian Archive of Biology and Technology*, 44: 365-371, 2001.
- TAREQ, S.M.; TANAKA, N.; OHTA, K. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of Total Environment*, 324: 91-103, 2004.
- TESI, T.; MISEROCCHI, S.; GOÑI, M.; LANGONE, L. Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. *Marine Chemistry*, 105: 101-117, 2007.
- THEVENOT, M.; DIGNAC, M.F.; RUMPEL, C. Fate of lignin in soils: A review. *Soil Biology & Biochemistry*, 42: 1200-1211, 2010.
- THOMAS, S.M.; NEILL, C.; DEEGAN, L.A.; KRUSCHE, A.V.; BALLESTER, V.M.; VICTORIA, R.L. Influences of land use and stream size on particulate and dissolved materials in a small Amazonian stream network. *Biogeochemistry*, 68: 135-151, 2004.
- TUOR, U.; WINTERHALTER, K.; FIECHTER, A. Enzymes of white-rot fungi involved in lignin degradation and ecological determinants for wood decay. *Journal of Biotechnology*, 41: 1-17, 1995.
- WEIGUO, A. L.; ZISHENG, A.; WEIJIAN, Z.; HEAD, M.J.; CAI DELIN. Carbon isotope and C/N ratios of suspended organic matter in rivers: an indicator of seasonal change C₄/C₃ vegetation. *Applied Geochemistry*, 18: 1241-1249, 2003.

9. APÊNDICE

Apêndice 1: Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de solo e vegetação da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 4 para amostras de solo de mata, solo de pastagem, solo de cana-de-açúcar, vegetação de mata e vegetação de cana-de-açúcar; n = 12 para a vegetação de mata).

Parâmetro	Solo de Mata	Solo de cana-de-açúcar	Solo de Pastagem	Vegetação de mata	Vegetação de cana-de-açúcar	Vegetação de Pastagem
Vanilina	1,50 \pm 0,45	0,08 \pm 0,06	0,57 \pm 0,16	43,6 \pm 24,5	96,9 \pm 12,7	49,1 \pm 8,30
Acetovanilona	0,54 \pm 0,14	0,08 \pm 0,02	0,40 \pm 0,09	7,49 \pm 4,48	12,4 \pm 3,11	9,24 \pm 1,36
Ácido Vanílico	0,86 \pm 0,15	0,09 \pm 0,04	0,55 \pm 0,02	7,96 \pm 4,68	12,3 \pm 3,64	6,21 \pm 0,79
V	2,90\pm0,72	0,25\pm0,12	1,52\pm0,23	59,0\pm33,5	121\pm19,3	64,5\pm10,3
Siringaldeído	1,72 \pm 0,34	0,38 \pm 0,09	1,24 \pm 0,17	56,9 \pm 17,5	70,8 \pm 11,5	30,0 \pm 5,93
Acetosiringona	0,67 \pm 0,12	0,12 \pm 0,06	1,01 \pm 0,14	13,9 \pm 7,29	31,5 \pm 4,03	23,4 \pm 1,44
Ácido Siríngico	0,67 \pm 0,15	0,26 \pm 0,18	0,39 \pm 0,07	13,4 \pm 5,42	19,1 \pm 4,36	11,6 \pm 1,30
S	3,06\pm0,54	0,76\pm0,20	2,64\pm0,36	84,2\pm22,4	121\pm19,9	65,0\pm7,75
Ácido trans-p-cumárico	0,23 \pm 0,05	0,08 \pm 0,02	0,56 \pm 0,12	22,0 \pm 15,9	135,4 \pm 8,77	81,5 \pm 6,43
Ácido trans-ferúlico	0,40 \pm 0,10	0,07 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01	11,9 \pm 14,6	77,0 \pm 7,41	71,9 \pm 7,24
C	0,63\pm0,14	0,15\pm0,02	0,86\pm0,11	33,9\pm22,7	212\pm16,0	153\pm13,4
$\Sigma 8$ (V+S+C)	6,59\pm1,10	1,16\pm0,16	5,02\pm0,68	177\pm54,7	455\pm27,3	283\pm24,7
<i>Razão entre parâmetros</i>						
C/V	0,24 \pm 0,11	0,60 \pm 0,22	0,57 \pm 0,03	0,69 \pm 0,55	1,29 \pm 0,41	2,42 \pm 0,45
S/V	1,07 \pm 0,13	3,20 \pm 1,30	1,75 \pm 0,08	1,74 \pm 0,72	1,00 \pm 0,02	1,01 \pm 0,06
(Ac/Al)v	0,60 \pm 0,13	1,33 \pm 0,40	1,05 \pm 0,44	0,19 \pm 0,04	0,13 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01
(Ac/Al)s	0,40 \pm 0,03	0,48 \pm 0,04	0,31 \pm 0,02	0,26 \pm 0,15	0,27 \pm 0,02	0,39 \pm 0,03

Apêndice 2: Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão; n = 3) das espécies de mata da porção continental do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO.

Parâmetro	<i>Bombacopsis</i> sp.	<i>Pradosia</i> sp.	<i>Coccoloba</i> sp.	<i>Celtis</i> sp.	<i>Terminalia</i> sp.	<i>Gomidesia</i> sp.
Vanilina	2,10 \pm 0,43	0,95 \pm 0,13	0,93 \pm 0,16	0,35 \pm 0,05	0,68 \pm 0,21	1,61 \pm 0,40
Acetovanilona	0,40 \pm 0,11	0,17 \pm 0,03	0,15 \pm 0,03	0,08 \pm 0,01	0,12 \pm 0,04	0,28 \pm 0,06
Ácido Vanílico	0,36 \pm 0,11	0,17 \pm 0,04	0,18 \pm 0,03	0,10 \pm 0,01	0,11 \pm 0,05	0,30 \pm 0,09
V	2,86 \pm 0,64	1,29 \pm 0,19	1,26 \pm 0,21	0,53 \pm 0,07	0,91 \pm 0,20	2,19 \pm 0,55
Siringaldeído	1,61 \pm 0,17	1,33 \pm 0,07	1,66 \pm 0,22	0,70 \pm 0,09	1,04 \pm 0,31	1,66 \pm 0,09
Acetosiringona	0,35 \pm 0,07	0,28 \pm 0,04	0,38 \pm 0,05	0,20 \pm 0,05	0,28 \pm 0,07	0,39 \pm 0,05
Ácido Siríngico	0,45 \pm 0,09	0,42 \pm 0,09	0,35 \pm 0,07	0,15 \pm 0,03	0,22 \pm 0,08	0,28 \pm 0,11
S	2,41 \pm 0,32	2,03 \pm 0,20	2,39 \pm 0,34	1,05 \pm 0,17	1,54 \pm 0,46	2,33 \pm 0,32
Ácido trans-p-cumárico	0,72 \pm 0,09	0,67 \pm 0,04	0,26 \pm 0,03	0,45 \pm 0,05	0,09 \pm 0,01	0,29 \pm 0,01
Ácido trans-ferúlico	0,30 \pm 0,24	0,08 \pm 0,01	0,20 \pm 0,02	0,16 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01
C	1,02 \pm 0,33	0,75 \pm 0,04	0,46 \pm 0,04	0,61 \pm 0,07	0,12 \pm 0,01	0,37 \pm 0,02
L8 (V+S+C)	6,29 \pm 1,15	4,07 \pm 0,43	4,11 \pm 0,58	2,19 \pm 0,31	2,57 \pm 0,77	4,89 \pm 0,75
<i>Razão entre parâmetros</i>						
C/V	0,36 \pm 0,11	0,58 \pm 0,06	0,37 \pm 0,05	1,16 \pm 0,04	0,14 \pm 0,04	0,18 \pm 0,06
S/V	0,86 \pm 0,11	1,58 \pm 0,09	1,91 \pm 0,06	1,98 \pm 0,09	1,70 \pm 0,08	1,11 \pm 0,28
(Ac/Al)v	0,17 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02	0,19 \pm 0,03	0,27 \pm 0,11	0,16 \pm 0,02	0,18 \pm 0,01
(Ac/Al)s	0,28 \pm 0,11	0,31 \pm 0,05	0,21 \pm 0,02	0,22 \pm 0,02	0,21 \pm 0,02	0,16 \pm 0,02

Apêndice 2: Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão; n = 3) das folhas das espécies de mata da porção continental do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO. (continuação)

Parâmetro	<i>Casearea decandra</i>	<i>Simira viridiflora</i>	<i>Cupania racemosa</i>	<i>Guarea macrophylla</i>	<i>Guapira opposita</i>	<i>Gallesia integriflora</i>
Vanilina	0,55 \pm 0,12	0,56 \pm 0,13	1,58 \pm 0,42	0,58 \pm 0,19	1,07 \pm 0,03	0,66 \pm 0,06
Acetovanilona	0,10 \pm 0,02	0,11 \pm 0,02	0,24 \pm 0,10	0,09 \pm 0,02	0,16 \pm 0,01	0,10 \pm 0,02
Ácido Vanílico	0,10 \pm 0,02	0,09 \pm 0,01	0,33 \pm 0,12	0,14 \pm 0,03	0,16 \pm 0,01	0,11 \pm 0,01
V	0,75 \pm 0,05	0,76 \pm 0,16	2,15 \pm 0,63	0,80 \pm 0,24	1,39 \pm 0,03	0,87 \pm 0,09
Siringaldeído	1,14 \pm 0,10	1,50 \pm 0,28	0,60 \pm 0,11	0,98 \pm 0,42	1,46 \pm 0,07	1,51 \pm 0,11
Acetosiringona	0,24 \pm 0,02	0,40 \pm 0,05	0,12 \pm 0,01	0,45 \pm 0,05	0,30 \pm 0,01	0,33 \pm 0,05
Ácido Siringico	0,22 \pm 0,04	0,21 \pm 0,02	0,39 \pm 0,12	0,41 \pm 0,11	0,24 \pm 0,03	0,27 \pm 0,03
S	1,59 \pm 0,16	2,11 \pm 0,34	1,10 \pm 0,22	1,84 \pm 0,30	2,00 \pm 0,11	2,11 \pm 0,19
Ácido trans-p-cumárico	0,40 \pm 0,05	0,15 \pm 0,01	1,13 \pm 0,14	1,20 \pm 0,08	0,27 \pm 0,01	0,27 \pm 0,05
Ácido trans-ferúlico	0,15 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02	0,66 \pm 0,13	0,07 \pm 0,01	0,09 \pm 0,01	1,18 \pm 0,06
C	0,55 \pm 0,06	0,33 \pm 0,01	1,79 \pm 0,26	1,27 \pm 0,08	0,36 \pm 0,01	1,45 \pm 0,05
L8 (V+S+C)	2,88 \pm 0,35	3,19 \pm 0,50	5,05 \pm 1,07	3,92 \pm 0,42	3,75 \pm 0,15	4,45 \pm 0,22
<i>Razão entre parâmetros</i>						
C/V	0,76 \pm 0,14	0,44 \pm 0,09	0,86 \pm 0,16	1,69 \pm 0,52	0,26 \pm 0,01	1,67 \pm 0,21
S/V	2,18 \pm 0,30	2,81 \pm 0,21	0,52 \pm 0,04	2,50 \pm 0,09	1,43 \pm 0,04	2,42 \pm 0,02
(Ac/Al)v	0,17 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,21 \pm 0,02	0,24 \pm 0,03	0,15 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01
(Ac/Al)s	0,19 \pm 0,02	0,14 \pm 0,01	0,64 \pm 0,09	0,44 \pm 0,11	0,16 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01

Apêndice 3: Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão; n = 3) das folhas das espécies de mata da porção continental do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco.

Parâmetro	<i>Bombacopsis sp.</i>	<i>Pradosia sp.</i>	<i>Coccoloba sp.</i>	<i>Celtis sp.</i>	<i>Terminalia sp.</i>	<i>Gomidesia sp.</i>
Vanilina	2,10 \pm 0,43	0,95 \pm 0,13	0,93 \pm 0,16	0,35 \pm 0,05	0,68 \pm 0,21	1,61 \pm 0,40
Acetovanilona	0,40 \pm 0,11	0,17 \pm 0,03	0,15 \pm 0,03	0,08 \pm 0,01	0,12 \pm 0,04	0,28 \pm 0,06
Ácido Vanílico	0,36 \pm 0,11	0,17 \pm 0,04	0,18 \pm 0,03	0,10 \pm 0,01	0,11 \pm 0,05	0,30 \pm 0,09
V	2,86\pm0,64	1,29\pm0,19	1,26\pm0,21	0,53\pm0,07	0,91\pm0,20	2,19\pm0,55
Siringaldeído	1,61 \pm 0,17	1,33 \pm 0,07	1,66 \pm 0,22	0,70 \pm 0,09	1,04 \pm 0,31	1,66 \pm 0,09
Acetosiringona	0,35 \pm 0,07	0,28 \pm 0,04	0,38 \pm 0,05	0,20 \pm 0,05	0,28 \pm 0,07	0,39 \pm 0,05
Ácido Siringico	0,45 \pm 0,09	0,42 \pm 0,09	0,35 \pm 0,07	0,15 \pm 0,03	0,22 \pm 0,08	0,28 \pm 0,11
S	2,41\pm0,32	2,03\pm0,20	2,39\pm0,34	1,05\pm0,17	1,54\pm0,46	2,33\pm0,32
Ácido trans-p-cumárico	0,72 \pm 0,09	0,67 \pm 0,04	0,26 \pm 0,03	0,45 \pm 0,05	0,09 \pm 0,01	0,29 \pm 0,01
Ácido trans-ferúlico	0,30 \pm 0,24	0,08 \pm 0,01	0,20 \pm 0,02	0,16 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01
C	1,02\pm0,33	0,75\pm0,04	0,46\pm0,04	0,61\pm0,07	0,12\pm0,01	0,37\pm0,02
$\Sigma 8$ (V+S+C)	6,29\pm1,15	4,07\pm0,43	4,11\pm0,58	2,19\pm0,31	2,57\pm0,77	4,89\pm0,75
<i>Razão entre parâmetros</i>						
C/V	0,36 \pm 0,11	0,58 \pm 0,06	0,37 \pm 0,05	1,16 \pm 0,04	0,14 \pm 0,04	0,18 \pm 0,06
S/V	0,86 \pm 0,11	1,58 \pm 0,09	1,91 \pm 0,06	1,98 \pm 0,09	1,70 \pm 0,08	1,11 \pm 0,28
(Ac/Al)v	0,17 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02	0,19 \pm 0,03	0,27 \pm 0,11	0,16 \pm 0,02	0,18 \pm 0,01
(Ac/Al)s	0,28 \pm 0,11	0,31 \pm 0,05	0,21 \pm 0,02	0,22 \pm 0,02	0,21 \pm 0,02	0,16 \pm 0,02

Apêndice 3: Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão; n = 3) das espécies de mata da porção continental do rio Paraíba do Sul. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (*continuação*).

Parâmetro	<i>Casearia decandra</i>	<i>Simira viridiflora</i>	<i>Cupania racemosa</i>	<i>Guarea macrophylla</i>	<i>Guapira opposita</i>	<i>Gallesia integriflora</i>
Vanilina	0,55 \pm 0,12	0,56 \pm 0,13	1,58 \pm 0,42	0,58 \pm 0,19	1,07 \pm 0,03	0,66 \pm 0,06
Acetovanilona	0,10 \pm 0,02	0,11 \pm 0,02	0,24 \pm 0,10	0,09 \pm 0,02	0,16 \pm 0,01	0,10 \pm 0,02
Ácido Vanílico	0,10 \pm 0,02	0,09 \pm 0,01	0,33 \pm 0,12	0,14 \pm 0,03	0,16 \pm 0,01	0,11 \pm 0,01
V	0,75\pm0,05	0,76\pm0,16	2,15\pm0,63	0,80\pm0,24	1,39\pm0,03	0,87\pm0,09
Siringaldeído	1,14 \pm 0,10	1,50 \pm 0,28	0,60 \pm 0,11	0,98 \pm 0,42	1,46 \pm 0,07	1,51 \pm 0,11
Acetosiringona	0,24 \pm 0,02	0,40 \pm 0,05	0,12 \pm 0,01	0,45 \pm 0,05	0,30 \pm 0,01	0,33 \pm 0,05
Ácido Siríngico	0,22 \pm 0,04	0,21 \pm 0,02	0,39 \pm 0,12	0,41 \pm 0,11	0,24 \pm 0,03	0,27 \pm 0,03
S	1,59\pm0,16	2,11\pm0,34	1,10\pm0,22	1,84\pm0,30	2,00\pm0,11	2,11\pm0,19
Ácido trans-p-cumárico	0,40 \pm 0,05	0,15 \pm 0,01	1,13 \pm 0,14	1,20 \pm 0,08	0,27 \pm 0,01	0,27 \pm 0,05
Ácido trans-ferúlico	0,15 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02	0,66 \pm 0,13	0,07 \pm 0,01	0,09 \pm 0,01	1,18 \pm 0,06
C	0,55\pm0,06	0,33\pm0,01	1,79\pm0,26	1,27\pm0,08	0,36\pm0,01	1,45\pm0,05
Σ 8 (V+S+C)	2,88\pm0,35	3,19\pm0,50	5,05\pm1,07	3,92\pm0,42	3,75\pm0,15	4,45\pm0,22
<i>Razão entre parâmetros</i>						
C/V	0,76 \pm 0,14	0,44 \pm 0,09	0,86 \pm 0,16	1,69 \pm 0,52	0,26 \pm 0,01	1,67 \pm 0,21
S/V	2,18 \pm 0,30	2,81 \pm 0,21	0,52 \pm 0,04	2,50 \pm 0,09	1,43 \pm 0,04	2,42 \pm 0,02
(Ac/Al)v	0,17 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,21 \pm 0,02	0,24 \pm 0,03	0,15 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01
(Ac/Al)s	0,19 \pm 0,02	0,14 \pm 0,01	0,64 \pm 0,09	0,44 \pm 0,11	0,16 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01

Apêndice 4: Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais e sedimentos da espécie *A. germinans*. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO (n = 4).

Parâmetro	Folha Verde	Folha Senescente	Serapilheira	Casca	Raiz Grossa	Raiz Fina	Galho	Sedimento
Vanilina	0,59 \pm 0,11	1,09 \pm 0,26	0,69 \pm 0,10	3,64 \pm 0,12	4,35 \pm 0,66	2,50 \pm 1,00	2,72 \pm 0,73	1,39 \pm 0,14
Acetovanilona	0,14 \pm 0,02	1,17 \pm 0,11	0,35 \pm 0,10	0,77 \pm 0,20	0,70 \pm 0,09	0,46 \pm 0,19	0,40 \pm 0,10	0,44 \pm 0,10
Ácido Vanílico	0,07 \pm 0,01	0,22 \pm 0,10	0,08 \pm 0,02	0,53 \pm 0,04	0,78 \pm 0,12	1,38 \pm 0,47	0,24 \pm 0,07	0,46 \pm 0,13
V	0,80\pm0,20	2,48\pm0,36	1,12\pm0,16	4,94\pm0,35	5,83\pm0,87	4,37\pm1,67	3,36\pm0,90	2,29\pm0,38
Siringaldeído	1,74 \pm 0,10	1,29 \pm 0,45	1,28 \pm 0,11	3,40 \pm 0,93	8,14 \pm 0,50	2,94 \pm 0,75	10,75 \pm 1,61	2,00 \pm 0,22
Acetosiringona	0,31 \pm 0,11	0,87 \pm 0,10	0,39 \pm 0,10	1,26 \pm 0,34	1,52 \pm 0,13	0,59 \pm 0,12	2,61 \pm 0,65	0,55 \pm 0,02
Ácido Siríngico	0,30 \pm 0,18	1,37 \pm 0,10	0,44 \pm 0,07	0,70 \pm 0,16	1,08 \pm 0,11	0,45 \pm 0,15	1,50 \pm 0,35	0,56 \pm 0,10
S	2,35\pm0,21	3,53\pm0,44	2,11\pm0,23	5,37\pm1,30	10,74\pm0,53	3,98\pm1,03	14,86\pm2,44	3,11\pm0,37
Ácido trans-p-cumárico	0,79 \pm 0,07	1,61 \pm 0,19	0,68 \pm 0,10	0,06 \pm 0,01	0,22 \pm 0,03	0,22 \pm 0,04	0,04 \pm 0,01	0,32 \pm 0,05
Ácido trans-ferúlico	0,20 \pm 0,07	1,78 \pm 0,44	0,26 \pm 0,05	0,86 \pm 0,08	1,58 \pm 0,06	0,73 \pm 0,07	0,35 \pm 0,09	0,30 \pm 0,09
C	0,99\pm0,14	3,39\pm0,56	0,94\pm0,10	0,92\pm0,08	1,80\pm0,07	0,95\pm0,12	0,39\pm0,011	0,62\pm0,08
L8 (V+S+C)	4,14\pm1,09	9,40\pm0,82	4,17\pm0,46	11,23\pm1,47	18,37\pm1,45	9,27\pm2,82	18,61\pm3,16	6,02\pm0,69
<i>Razão entre parâmetros</i>								
C/V	1,26 \pm 0,69	1,37 \pm 0,22	0,85 \pm 0,09	0,19 \pm 0,01	0,31 \pm 0,03	0,22 \pm 0,05	0,12 \pm 0,02	0,28 \pm 0,05
S/V	2,91 \pm 0,15	1,45 \pm 0,28	1,90 \pm 0,10	1,08 \pm 0,25	1,86 \pm 0,17	0,91 \pm 0,11	4,56 \pm 0,86	1,37 \pm 0,15
(Ac/Al)v	0,12 \pm 0,02	0,22 \pm 0,11	0,11 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,58 \pm 0,02	0,09 \pm 0,01	0,33 \pm 0,08
(Ac/Al)s	0,17 \pm 0,01	1,23 \pm 0,48	0,34 \pm 0,04	0,21 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02	0,28 \pm 0,03

Apêndice 4: Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média ± desvio padrão) em amostras de tecidos e sedimentos da espécie *L. racemosa*. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO (n = 4). (*continuação*)

Parâmetro	Folha Verde	Folha Senescente	Serapilheira	Casca	Raiz Grossa	Raiz Fina	Galho	Sedimento	Fruto
Vanilina	0,21±0,07	0,28±0,01	0,37±0,04	2,74±0,50	3,88±0,49	2,51±1,00	2,44±0,62	0,83±0,23	0,11±0,01
Acetovanilona	0,07±0,02	0,13±0,02	0,15±0,02	0,68±0,20	0,65±0,19	0,45±0,19	0,65±0,20	0,23±0,09	0,04±0,01
Ácido Vanílico	0,07±0,01	0,11±0,02	0,03±0,01	0,52±0,15	0,59±0,08	1,38±0,47	0,38±0,07	0,38±0,07	0,03±0,01
V	0,35±0,10	0,52±0,04	0,55±0,05	3,94±0,72	5,12±0,76	4,34±1,67	3,47±0,75	1,44±0,35	0,18±0,01
Siringaldeído	0,29±0,09	0,33±0,02	0,58±0,02	1,25±0,30	4,31±0,60	2,94±0,76	5,12±1,19	0,79±0,12	0,57±0,01
Acetosiringona	0,14±0,03	0,21±0,03	0,16±0,02	0,43±0,11	0,84±0,13	0,59±0,12	1,68±0,45	0,27±0,05	0,10±0,01
Ácido Siringico	0,15±0,05	0,13±0,01	0,16±0,02	0,27±0,08	0,58±0,12	0,45±0,15	0,72±0,18	0,17±0,06	0,09±0,01
S	0,58±0,12	0,67±0,06	0,90±0,05	1,95±0,25	5,73±0,75	3,98±1,03	7,52±1,40	1,23±0,16	0,76±0,01
Ácido trans-p-cumárico	0,88±0,13	0,68±0,09	0,33±0,03	0,08±0,01	0,07±0,01	0,23±0,04	0,08±0,01	0,12±0,06	0,11±0,01
Ácido trans-ferúlico	0,06±0,02	0,12±0,01	0,10±0,01	0,40±0,03	0,29±0,12	0,73±0,07	0,41±0,11	0,27±0,06	0,03±0,01
C	0,94±0,20	0,80±0,10	0,43±0,03	0,48±0,04	0,36±0,12	0,96±0,12	0,49±0,12	0,38±0,13	0,14±0,01
L8 (V+S+C)	1,87±0,26	1,99±0,20	1,88±0,11	6,37±0,94	11,21±1,14	9,28±2,82	11,48±2,04	3,05±0,08	1,08±0,01
<i>Razão entre parâmetros</i>									
C/V	2,78±0,67	1,52±0,10	0,79±0,06	0,12±0,02	0,07±0,02	0,22±0,05	0,15±0,06	0,47±0,11	0,81±0,06
S/V	1,70±0,41	1,27±0,03	1,66±0,12	0,50±0,05	1,14±0,21	0,91±0,11	2,18±0,12	0,99±0,27	4,23±0,41
(Ac/Al)v	0,35±0,15	0,39±0,01	0,08±0,02	0,19±0,04	0,15±0,01	0,58±0,02	0,16±0,02	0,46±0,12	0,29±0,02
(Ac/Al)s	0,54±0,18	0,39±0,01	0,29±0,03	0,23±0,10	0,14±0,02	0,15±0,01	0,14±0,02	0,26±0,06	0,15±0,02

Apêndice 4: Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos e sedimentos da espécie *R. mangle*. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO (n = 4). (*continuação*)

Parâmetro	Folha Verde	Folha Senescente	Serapilheira	Casca	Raiz Grossa	Raiz Fina	Galho	Sedimento	Fruto
Vanilina	0,22 \pm 0,07	0,28 \pm 0,01	0,43 \pm 0,12	0,77 \pm 0,04	2,52 \pm 0,45	2,77 \pm 0,96	1,67 \pm 0,65	2,66 \pm 0,89	0,83 \pm 0,17
Acetovanilona	0,06 \pm 0,01	0,13 \pm 0,02	0,16 \pm 0,03	0,36 \pm 0,04	0,40 \pm 0,08	0,54 \pm 0,15	0,47 \pm 0,19	0,83 \pm 0,30	0,14 \pm 0,03
Ácido Vanílico	0,09 \pm 0,02	0,11 \pm 0,01	0,04 \pm 0,02	0,40 \pm 0,12	0,40 \pm 0,09	0,57 \pm 0,14	0,31 \pm 0,13	1,11 \pm 0,34	0,12 \pm 0,03
V	0,37\pm0,09	0,52\pm0,04	0,63\pm0,14	1,53\pm0,15	3,32\pm0,61	3,88\pm1,23	2,45\pm0,91	4,60\pm1,52	1,09\pm0,23
Siringaldeído	0,83 \pm 0,15	0,33 \pm 0,02	0,69 \pm 0,11	0,95 \pm 0,09	5,22 \pm 1,19	3,70 \pm 0,82	5,02 \pm 1,47	3,02 \pm 0,93	2,37 \pm 1,46
Acetosiringona	0,16 \pm 0,03	0,21 \pm 0,03	0,24 \pm 0,08	0,60 \pm 0,08	1,04 \pm 0,32	0,77 \pm 0,24	1,86 \pm 0,79	0,98 \pm 0,35	0,60 \pm 0,14
Ácido Siringico	0,12 \pm 0,04	0,13 \pm 0,01	0,19 \pm 0,07	0,31 \pm 0,01	0,75 \pm 0,22	0,76 \pm 0,29	0,99 \pm 0,40	1,12 \pm 0,38	0,35 \pm 0,12
S	1,11\pm0,21	0,67\pm0,06	1,12\pm0,22	1,86\pm0,18	7,01\pm1,70	5,23\pm1,34	7,87\pm2,42	5,12\pm1,63	3,32\pm1,69
Ácido trans-p-cumárico	0,50 \pm 0,02	0,68 \pm 0,09	0,31 \pm 0,09	0,27 \pm 0,02	0,09 \pm 0,02	0,12 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	0,60 \pm 0,18	0,13 \pm 0,02
Ácido trans-ferúlico	0,06 \pm 0,02	0,12 \pm 0,01	0,10 \pm 0,02	0,78 \pm 0,05	0,70 \pm 0,10	1,14 \pm 0,31	0,60 \pm 0,13	0,85 \pm 0,30	0,21 \pm 0,03
C	0,56\pm0,04	0,80\pm0,10	0,41\pm0,10	1,05\pm0,07	0,79\pm0,12	1,26\pm0,31	0,67\pm0,14	1,45\pm0,47	0,34\pm0,05
L8 (V+S+C)	2,04\pm0,32	1,00\pm0,20	2,16\pm0,38	4,44\pm0,40	11,12\pm2,29	10,37\pm2,79	10,99\pm3,30	11,17\pm3,60	4,75\pm1,92
<i>Razão entre parâmetros</i>									
C/V	1,57 \pm 0,34	1,52 \pm 0,10	0,69 \pm 0,24	0,68 \pm 0,03	0,24 \pm 0,05	0,33 \pm 0,08	0,32 \pm 0,17	0,31 \pm 0,01	0,32 \pm 0,04
S/V	3,05 \pm 0,32	1,27 \pm 0,03	1,82 \pm 0,23	1,22 \pm 0,01	2,11 \pm 0,28	1,37 \pm 0,14	3,29 \pm 0,31	1,11 \pm 0,06	2,91 \pm 1,26
(Ac/Al)v	0,42 \pm 0,06	0,39 \pm 0,01	0,10 \pm 0,07	0,52 \pm 0,16	0,16 \pm 0,01	0,21 \pm 0,03	0,19 \pm 0,05	0,42 \pm 0,04	0,14 \pm 0,02
(Ac/Al)s	0,14 \pm 0,03	0,39 \pm 0,02	0,27 \pm 0,08	0,33 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02	0,20 \pm 0,04	0,19 \pm 0,03	0,37 \pm 0,04	0,34 \pm 0,02

Apêndice 5: Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais e sedimentos da espécie *A. germinans*. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 4).

Parâmetro	Folha Verde	Folha Senescente	Serapilheira	Casca	Raiz Grossa	Raiz Fina	Galho	Sedimento
Vanilina	25,9 \pm 7,72	50,4 \pm 12,4	34,1 \pm 5,30	158,6 \pm 9,55	117,3 \pm 17,9	109,1 \pm 24,1	124 \pm 36,5	8,65 \pm 1,47
Acetovanilona	6,00 \pm 0,66	54,0 \pm 5,96	17,1 \pm 5,18	33,6 \pm 8,99	18,9 \pm 2,62	21,3 \pm 4,52	18,5 \pm 5,21	2,71 \pm 0,62
Ácido Vanílico	3,15 \pm 0,97	10,3 \pm 4,54	3,84 \pm 0,73	23,0 \pm 1,73	21,1 \pm 3,32	21,8 \pm 5,38	11,1 \pm 3,40	2,86 \pm 0,78
V	35,0\pm9,15	115\pm18,2	55,0\pm8,31	215\pm18,5	157\pm23,5	152\pm33,9	153\pm45,0	14,2\pm2,39
Siringaldeído	75,9 \pm 20,4	59,5 \pm 21,0	63,5 \pm 6,58	147,4 \pm 35,8	219,8 \pm 13,4	144,3 \pm 29,5	491 \pm 76,4	12,3 \pm 1,39
Acetosiringona	13,4 \pm 4,32	40,2 \pm 5,12	19,1 \pm 4,89	54,9 \pm 15,5	41,2 \pm 3,50	30,0 \pm 6,95	123 \pm 32,8	3,35 \pm 2,43
Ácido Siríngico	13,0 \pm 4,79	63,3 \pm 5,04	21,8 \pm 3,83	30,3 \pm 5,95	29,1 \pm 3,09	28,7 \pm 7,39	68,9 \pm 17,8	3,47 \pm 0,65
S	102\pm29,5	163\pm21,3	104\pm12,8	233\pm50,6	290\pm14,5	203\pm43,0	682\pm120	19,2\pm2,17
Ácido trans-p-cumárico	34,6 \pm 7,71	74,1 \pm 9,56	33,5 \pm 5,15	2,69 \pm 0,30	6,13 \pm 0,83	5,40 \pm 2,72	1,98 \pm 0,15	1,96 \pm 0,29
Ácido trans-ferúlico	8,91 \pm 3,28	81,9 \pm 20,1	12,8 \pm 2,41	37,5 \pm 4,79	42,6 \pm 1,77	44,4 \pm 4,19	15,9 \pm 4,12	1,88 \pm 0,58
C	43,5\pm8,84	156\pm26,4	46,3\pm5,36	40,1\pm4,60	48,7\pm1,88	49,8\pm4,45	17,9\pm4,26	3,84\pm0,51
$\Sigma 8$ (V+S+C)	181\pm46,6	434\pm43,5	206\pm25,3	488\pm56,7	496\pm39,3	405\pm4,45	855\pm160	37,2\pm4,25
<i>Razão entre parâmetros</i>								
C/V	1,26 \pm 0,69	1,37 \pm 0,22	0,85 \pm 0,09	0,19 \pm 0,01	0,31 \pm 0,03	0,22 \pm 0,05	0,12 \pm 0,02	0,28 \pm 0,05
S/V	2,91 \pm 0,15	1,45 \pm 0,28	1,90 \pm 0,10	1,08 \pm 0,25	1,86 \pm 0,17	0,91 \pm 0,11	4,56 \pm 0,86	1,37 \pm 0,15
(Ac/Al)v	0,12 \pm 0,02	0,22 \pm 0,11	0,11 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,58 \pm 0,02	0,09 \pm 0,01	0,33 \pm 0,08
(Ac/Al)s	0,17 \pm 0,01	1,23 \pm 0,48	0,34 \pm 0,04	0,21 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02	0,28 \pm 0,03

Apêndice 5: Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais e sedimentos da espécie *L. racemosa*. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 4) (*continuação*).

Parâmetro	Folha Verde	Folha Senescente	Serapilheira	Casca	Raiz Grossa	Raiz Fina	Galho	Sedimento	Fruto
Vanilina	8,96 \pm 3,09	11,7 \pm 1,12	17,71,73	121,4 \pm 23,6	130,2 \pm 16,5	84,1 \pm 33,7	102 \pm 27,9	5,14 \pm 1,50	4,23 \pm 0,65
Acetovanilona	2,97 \pm 1,03	5,21 \pm 1,10	6,99 \pm 0,94	30,0 \pm 7,85	21,7 \pm 6,39	15,2 \pm 6,46	27,2 \pm 7,97	1,39 \pm 0,61	1,77 \pm 0,12
Ácido Vanílico	1,84 \pm 0,51	4,57 \pm 0,53	1,32 \pm 0,19	23,1 \pm 5,48	19,8 \pm 3,00	46,4 \pm 15,9	15,8 \pm 3,20	2,33 \pm 0,48	1,24 \pm 0,19
V	14,7\pm4,13	21,4\pm2,75	26,0\pm2,26	174\pm29,8	172\pm25,6	146\pm56,1	145\pm33,3	8,87\pm2,22	7,24\pm0,90
Siringaldeído	12,1 \pm 3,50	13,5 \pm 1,50	27,3 \pm 1,34	55,7 \pm 14,7	144,6 \pm 20,3	98,8 \pm 25,4	215 \pm 54,9	4,89 \pm 0,72	24,0 \pm 0,24
Acetosiringona	5,73 \pm 1,52	8,50 \pm 1,59	7,91 \pm 1,15	19,0 \pm 4,35	28,4 \pm 4,53	19,9 \pm 4,17	70,1 \pm 18,4	1,70 \pm 0,34	4,42 \pm 0,23
Ácido Siríngico	6,48 \pm 2,33	5,32 \pm 0,75	7,90 \pm 1,03	12,0 \pm 3,12	19,4 \pm 4,03	15,2 \pm 5,12	30,3 \pm 7,90	1,01 \pm 0,41	3,69 \pm 0,44
S	24,3\pm4,86	27,3\pm3,81	43,1\pm3,38	87\pm11,7	191\pm25,3	134\pm34,7	315\pm64,3	7,60\pm0,90	32,1\pm0,85
Ácido trans-p-cumárico	37,1 \pm 6,24	27,9 \pm 5,28	15,7 \pm 1,08	3,39 \pm 0,17	2,45 \pm 0,31	7,59 \pm 1,44	3,48 \pm 0,43	0,75 \pm 0,38	4,66 \pm 0,46
Ácido trans-ferúlico	2,19 \pm 0,71	4,98 \pm 0,62	4,70 \pm 0,86	17,9 \pm 0,86	9,92 \pm 4,22	24,5 \pm 2,44	16,9 \pm 4,17	1,64 \pm 0,37	1,28 \pm 0,51
C	39,3\pm5,56	32,8\pm5,88	20,4\pm1,77	21,2\pm0,99	12,3\pm4,21	32,0\pm3,87	20,4\pm4,60	2,35\pm0,81	5,73\pm0,93
Σ8 (V+S+C)	78,3\pm11,0	81,5\pm12,4	89,5\pm6,72	282\pm39,0	376\pm38,3	311\pm94,7	482\pm93,4	18,8\pm0,55	45,1\pm1,95
<i>Razão entre parâmetros</i>									
C/V	2,78 \pm 0,67	1,52 \pm 0,10	0,79 \pm 0,06	0,12 \pm 0,02	0,07 \pm 0,02	0,34 \pm 0,08	0,15 \pm 0,06	0,47 \pm 0,11	0,81 \pm 0,06
S/V	1,70 \pm 0,41	1,27 \pm 0,03	1,66 \pm 0,12	0,50 \pm 0,05	1,14 \pm 0,21	0,91 \pm 0,11	2,18 \pm 0,12	0,99 \pm 0,27	4,23 \pm 0,41
(Ac/Al)v	0,35 \pm 0,15	0,39 \pm 0,01	0,08 \pm 0,02	0,19 \pm 0,04	0,15 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,16 \pm 0,02	0,46 \pm 0,12	0,29 \pm 0,02
(Ac/Al)s	0,54 \pm 0,18	0,39 \pm 0,01	0,29 \pm 0,03	0,23 \pm 0,10	0,14 \pm 0,02	0,20 \pm 0,03	0,14 \pm 0,02	0,26 \pm 0,06	0,15 \pm 0,02

Apêndice 5: Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais e sedimentos da espécie *R. mangle*. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 4) (*continuação*).

Parâmetro	Folha Verde	Folha Senescente	Serapilheira	Casca	Raiz Grossa	Raiz Fina	Galho	Sedimento	Fruto
Vanilina	9,76 \pm 2,72	24,2 \pm 8,35	21,2 \pm 5,84	37,8 \pm 2,21	93,7 \pm 16,7	103 \pm 35,8	76,2 \pm 30,7	7,98 \pm 2,66	34,5 \pm 6,13
Acetovanilona	2,59 \pm 0,58	6,14 \pm 2,92	7,84 \pm 1,64	17,8 \pm 1,19	15,0 \pm 3,11	20,1 \pm 5,56	21,6 \pm 9,24	2,50 \pm 0,90	5,97 \pm 1,31
Ácido Vanílico	3,99 \pm 0,67	7,69 \pm 1,14	1,94 \pm 0,77	19,4 \pm 5,83	14,8 \pm 3,19	21,1 \pm 5,13	14,0 \pm 6,04	3,34 \pm 1,03	4,82 \pm 1,18
V	16,3\pm3,84	38,0\pm12,1	30,9\pm7,04	75\pm6,25	124\pm22,6	144\pm45,8	111\pm43,3	13,8\pm4,56	45,3\pm8,42
Siringaldeído	36,9 \pm 6,47	61,6 \pm 15,2	34,4 \pm 5,60	46,4 \pm 4,63	194 \pm 44,1	138 \pm 30,3	228 \pm 70,3	9,07 \pm 2,79	98,9 \pm 60,8
Acetosiringona	7,04 \pm 1,21	13,2 \pm 4,23	12,0 \pm 4,02	29,5 \pm 2,12	38,5 \pm 12,0	28,5 \pm 8,86	85,3 \pm 38,6	2,93 \pm 1,05	24,7 \pm 5,33
Ácido Siríngico	5,28 \pm 1,86	11,5 \pm 5,65	9,31 \pm 3,28	15,6 \pm 1,15	27,9 \pm 8,37	28,1 \pm 10,5	45,3 \pm 19,1	3,37 \pm 1,13	14,5 \pm 7,75
S	49,2\pm9,14	86,3\pm25,0	55,7\pm11,4	91,5\pm6,75	261\pm63,1	194\pm49,6	358\pm118	15,3\pm4,89	138\pm69,9
Ácido trans-p-cumárico	22,0 \pm 1,09	34,8 \pm 4,88	15,5 \pm 4,25	13,3 \pm 1,28	3,41 \pm 2,33	4,44 \pm 1,22	3,05 \pm 0,23	1,80 \pm 0,53	5,41 \pm 0,62
Ácido trans-ferúlico	2,76 \pm 0,73	9,55 \pm 0,84	5,04 \pm 0,86	38,2 \pm 2,56	25,8 \pm 3,76	42,3 \pm 11,5	27,4 \pm 6,58	2,55 \pm 0,89	8,70 \pm 0,87
C	24,7\pm1,79	44,3\pm5,49	20,5\pm5,06	51,5\pm3,84	29,2\pm5,42	46,7\pm11,6	30,5\pm6,79	4,36\pm1,42	14,1\pm1,40
$\Sigma 8$ (V+S+C)	90,2\pm13,6	168\pm42,4	107\pm19,0	218\pm16,2	414\pm85,1	385\pm10,3	501\pm161	33,5\pm10,7	197\pm78,7
<i>Razão entre parâmetros</i>									
C/V	1,57 \pm 0,34	1,52 \pm 0,10	0,69 \pm 0,24	0,68 \pm 0,03	0,24 \pm 0,05	0,33 \pm 0,08	0,32 \pm 0,17	0,31 \pm 0,01	0,32 \pm 0,04
S/V	3,05 \pm 0,32	1,27 \pm 0,03	1,82 \pm 0,23	1,22 \pm 0,01	2,11 \pm 0,28	1,37 \pm 0,14	3,29 \pm 0,31	1,11 \pm 0,06	2,91 \pm 1,26
(Ac/Al)v	0,42 \pm 0,06	0,39 \pm 0,01	0,10 \pm 0,07	0,52 \pm 0,16	0,16 \pm 0,01	0,21 \pm 0,03	0,19 \pm 0,05	0,42 \pm 0,04	0,14 \pm 0,02
(Ac/Al)s	0,14 \pm 0,03	0,39 \pm 0,02	0,27 \pm 0,08	0,33 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02	0,20 \pm 0,04	0,19 \pm 0,03	0,37 \pm 0,04	0,34 \pm 0,02

Apêndice 6: Concentração de fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais (folhas) das espécies associadas ao manguezal. Valores de concentração expressos em mg/100 mg CO (n = 3).

Parâmetro	<i>Dalbergia exastophila</i>	<i>Hybiscus pernambucensis</i>	<i>Salvinia auriculata</i>	<i>Cyperus sp.</i>	<i>Eicchornia crassipes</i>	<i>Paspalum sp.</i>	<i>Acrosticum aureum</i>	<i>Panicum sp.</i>	<i>Montrichardia arborescens</i>
Vanilina	1,02 \pm 0,26	1,68 \pm 0,99	0,89 \pm 0,11	1,07 \pm 0,19	0,10 \pm 0,01	1,49 \pm 0,12	3,22 \pm 1,06	1,95 \pm 0,40	0,29 \pm 0,06
Acetovanilona	0,20 \pm 0,07	0,26 \pm 0,10	0,17 \pm 0,03	0,22 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01	0,55 \pm 0,18	0,33 \pm 0,12	0,07 \pm 0,02
Ácido Vanílico	0,18 \pm 0,07	0,34 \pm 0,20	0,16 \pm 0,03	0,12 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,19 \pm 0,03	0,55 \pm 0,11	0,23 \pm 0,06	0,11 \pm 0,03
V	1,40\pm0,40	2,28\pm0,27	1,22\pm0,13	1,41\pm0,19	0,20\pm0,01	1,90\pm0,14	4,32\pm1,44	2,51\pm0,58	0,47\pm0,11
Siringaldeído	5,03 \pm 0,64	3,02 \pm 1,74	1,20 \pm 0,05	1,88 \pm 0,40	0,50 \pm 0,03	1,12 \pm 0,08	0,31 \pm 0,07	1,52 \pm 0,33	0,69 \pm 0,03
Acetosiringona	0,24 \pm 0,05	0,58 \pm 0,34	0,32 \pm 0,02	0,46 \pm 0,04	0,09 \pm 0,01	0,74 \pm 0,08	0,09 \pm 0,01	0,83 \pm 0,29	0,15 \pm 0,03
Ácido Siríngico	0,15 \pm 0,05	0,27 \pm 0,16	0,28 \pm 0,03	0,25 \pm 0,02	0,08 \pm 0,01	0,35 \pm 0,04	0,03 \pm 0,01	0,38 \pm 0,12	0,22 \pm 0,15
S	5,42\pm0,63	3,87\pm0,42	1,80\pm0,10	2,59\pm0,44	0,67\pm0,03	2,21\pm0,20	0,43\pm0,07	2,73\pm0,73	1,06\pm0,14
Ácido trans-p-cumárico	0,35 \pm 0,01	0,49 \pm 0,29	0,32 \pm 0,03	4,28 \pm 0,32	0,14 \pm 0,01	2,96 \pm 0,19	0,23 \pm 0,01	3,10 \pm 0,88	0,18 \pm 0,02
Ácido trans-ferúlico	0,22 \pm 0,02	0,72 \pm 0,41	0,18 \pm 0,02	1,53 \pm 0,30	0,74 \pm 0,04	1,74 \pm 0,14	0,09 \pm 0,02	1,95 \pm 0,58	0,24 \pm 0,04
C	0,57\pm0,03	1,21\pm0,96	0,50\pm0,01	5,81\pm0,62	0,88\pm0,03	4,70\pm0,34	0,32\pm0,02	5,05\pm1,46	0,42\pm0,04
L8 (V+S+C)	7,39\pm0,81	7,36\pm0,69	3,53\pm0,23	9,81\pm1,25	1,75\pm0,08	8,82\pm0,67	5,07\pm1,49	10,2\pm2,64	1,95\pm0,27
<i>Razão entre parâmetros</i>									
C/V	0,43 \pm 0,12	0,42 \pm 0,10	0,42 \pm 0,04	4,15 \pm 0,17	4,46 \pm 0,14	2,47 \pm 0,04	0,08 \pm 0,03	2,03 \pm 0,38	0,91 \pm 0,18
S/V	4,03 \pm 1,15	1,75 \pm 0,06	1,48 \pm 0,20	1,81 \pm 0,07	3,45 \pm 0,06	1,16 \pm 0,04	0,11 \pm 0,04	1,08 \pm 0,09	2,28 \pm 0,19
(Ac/Al)v	0,18 \pm 0,02	0,19 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02	0,12 \pm 0,02	0,50 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,38 \pm 0,03
(Ac/Al)s	0,03 \pm 0,01	0,15 \pm 0,06	0,23 \pm 0,02	0,14 \pm 0,03	0,17 \pm 0,02	0,31 \pm 0,02	0,11 \pm 0,03	0,24 \pm 0,03	0,32 \pm 0,23

Apêndice 7: Fenóis derivados da lignina e razão entre parâmetros (média \pm desvio padrão) em amostras de tecidos vegetais (folhas) das espécies associadas ao manguezal. Valores de concentração expressos em mg/10g peso seco (n = 3).

Parâmetro	<i>Dalbergia exastophila</i>	<i>Hybiscus pernambucensis</i>	<i>Salvinia auriculata</i>	<i>Cyperus sp.</i>	<i>Eicchornia crassipes</i>	<i>Paspalum sp.</i>	<i>Acrosticum aureum</i>	<i>Panicum sp.</i>	<i>Montrichardia arborescens</i>
Vanilina	51,6 \pm 12,9	70,6 \pm 7,65	33,0 \pm 3,91	38,6 \pm 6,87	3,95 \pm 0,33	54,2 \pm 4,27	105 \pm 34,7	80,9 \pm 16,9	12,7 \pm 2,58
Acetovanilona	10,2 \pm 3,54	10,9 \pm 1,45	6,13 \pm 1,08	7,88 \pm 0,26	1,95 \pm 0,05	8,13 \pm 0,34	18,0 \pm 5,86	13,9 \pm 4,93	2,97 \pm 0,51
Ácido Vanílico	9,30 \pm 3,50	13,2 \pm 2,20	5,88 \pm 0,95	4,43 \pm 0,26	1,98 \pm 0,13	6,89 \pm 1,03	18,0 \pm 6,78	9,68 \pm 2,56	4,89 \pm 1,23
V	71,1\pm19,9	94,6\pm11,1	45,0\pm4,91	50,9\pm7,01	7,88\pm0,50	69,2\pm4,98	141\pm47,4	104\pm23,9	20,6\pm4,71
Siringaldeído	254 \pm 32,3	126 \pm 9,40	44,5 \pm 1,76	68,1 \pm 14,3	20,0 \pm 1,32	40,7 \pm 2,80	10,3 \pm 2,32	63,2 \pm 13,6	30,1 \pm 1,38
Acetosiringona	12,2 \pm 2,44	23,6 \pm 2,83	11,6 \pm 0,91	16,6 \pm 1,33	3,72 \pm 0,03	26,9 \pm 2,96	3,07 \pm 0,17	34,4 \pm 12,1	6,70 \pm 1,11
Ácido Siríngico	7,68 \pm 2,55	18,9 \pm 7,77	10,2 \pm 1,26	9,10 \pm 0,64	3,37 \pm 0,10	12,7 \pm 1,62	1,09 \pm 0,20	15,6 \pm 5,17	9,54 \pm 6,32
S	274\pm31,8	165\pm17,0	66,4\pm3,83	93,8\pm16,0	27,1\pm1,24	80,4\pm7,32	14,4\pm2,29	113\pm30,2	46,4\pm6,26
Ácido trans-p-cumárico	17,7 \pm 0,54	21,5 \pm 1,29	12,0 \pm 1,07	155 \pm 11,4	5,52 \pm 0,39	107 \pm 7,08	7,62 \pm 0,29	129 \pm 36,7	7,78 \pm 1,02
Ácido trans-ferúlico	11,0 \pm 1,25	17,9 \pm 9,96	6,75 \pm 0,78	55,2 \pm 11,0	29,5 \pm 1,48	63,1 \pm 5,22	3,09 \pm 0,52	81,3 \pm 24	10,4 \pm 1,87
C	28,7\pm1,35	39,3\pm8,97	18,7\pm0,43	210\pm22,4	35,0\pm1,40	171\pm12,3	10,7\pm0,73	210\pm60,7	18,2\pm1,62
Σ 8 (V+S+C)	373\pm40,9	299\pm28,1	130\pm8,42	355\pm45,1	70,1\pm3,04	320\pm24,4	167\pm49,0	428\pm110	85,2\pm11,6
<i>Razão entre parâmetros</i>									
C/V	0,43 \pm 0,12	0,42 \pm 0,10	0,42 \pm 0,04	4,15 \pm 0,17	4,46 \pm 0,14	2,47 \pm 0,04	0,08 \pm 0,03	2,03 \pm 0,38	0,91 \pm 0,18
S/V	4,03 \pm 1,15	1,75 \pm 0,06	1,48 \pm 0,20	1,81 \pm 0,07	3,45 \pm 0,06	1,16 \pm 0,04	0,11 \pm 0,04	1,08 \pm 0,09	2,28 \pm 0,19
(Ac/Al)v	0,18 \pm 0,02	0,19 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02	0,12 \pm 0,02	0,50 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,38 \pm 0,03
(Ac/Al)s	0,03 \pm 0,01	0,15 \pm 0,06	0,23 \pm 0,02	0,14 \pm 0,03	0,17 \pm 0,02	0,31 \pm 0,02	0,11 \pm 0,03	0,24 \pm 0,03	0,32 \pm 0,23