

TRAÇADOR QUALI-QUANTITATIVO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO: APLICAÇÃO DO BIOMARCADOR LIGNINA EM ESTUDOS AMBIENTAIS

Maciel, M. S.¹; Bernardes, M. C.¹; Rezende, C. R.²

¹ UFF- Universidade Federal Fluminense. Departamento de Geoquímica. Outeiro de São João Batista, Morro do Valonguinho s/n. Centro- Niterói/ RJ. e-mail: msmaciel@gmail.com, bernardes@geouff.br

² UENF- Universidade Estadual Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes – Rio de Janeiro, 28.013-602. e-mail: crezende@uenf.br

RESUMO

O presente trabalho descreve a aplicação do biomarcador lignina em estudos ambientais. Muitos trabalhos ressaltam a importância da lignina como traçador quali-quantitativo da matéria orgânica na interface continente-oceano. A lignina trata-se de um componente específico do sistema vascular de plantas superiores, que são exclusivas de ambientes continentais. As principais fontes de matéria orgânica para os oceanos são provenientes do aporte fluvial e do transporte de material da zona entre marés. Com uma abordagem multidisciplinar, a utilização da lignina como ferramenta indicadora da contribuição continental possibilita compreender os efeitos da mudança do uso e cobertura do solo para os processos biogeoquímicos, que englobam o fluxo de matéria orgânica e ciclagem de nutrientes de origem terrestre para o oceano. As fontes antrópicas poluidoras (ex. efluentes domésticos, industriais e agrícolas), geralmente difusas, mascaram a identificação da origem da matéria orgânica continental presente no ecossistema marinho apenas com o uso de composição elementar e isotópica de C e N. Desta forma, o uso dos derivados fenólicos da lignina evidenciam o sinal conservativo da matéria orgânica de origem terrígena para o oceano.

Palavras chave: Matéria Orgânica, Lignina e Fontes.

INTRODUÇÃO

Determinados organismos apresentam componentes específicos em sua composição, cuja identificação em ambientes naturais possibilita inferências sobre a origem, processos de diagênese, sedimentação e transporte da matéria orgânica (MO). Os marcadores biomoleculares possibilitam a compreensão dos processos biogeoquímicos e diagenéticos em ecossistemas aquáticos (TUOMELA *et al.*, 2000).

Os marcadores geoquímicos podem ser representados pela composição elementar, composição isotópica de C e N, lipídios (esteróis e ácidos graxos) e lignina. A utilização destas ferramentas é de importante contribuição para identificar as mudanças no uso e cobertura do solo, discriminar fontes continentais e marinhas de MO, além de avaliar o aporte continental para o ambiente marinho (GONI *et al.*, 2001; VOLKMAN *et al.*, 2007).

No ambiente oceânico as ferramentas traçadoras da MO terrígena são extremamente limitadas. Por exemplo, as assinaturas isotópicas distinguem a MO de origem algal (produtores primários aquáticos) da continental, provenientes das plantas C₃ e também C₄ (DITTMAR *et al.*, 2001). Todavia, o fracionamento isotópico atribuído a degradação ambiental mascaram o sinal isotópico continental em zonas costeiras. Desta forma, diferentes estudos ressaltam a importância de se trabalhar com biomarcadores, como a lignina e/ou os ácidos graxos, para inferir com segurança a origem da MO presente (GONI *et al.*, 2001; VOLKMAN *et al.*, 2007).

Apesar das técnicas envolvidas serem 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 previamente conhecida 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, portanto claro, a necessidade de conhecer em detalhes tanto a composição do produto como suas eventuais fontes, para que possam ser adequadamente comparadas (BERNARDES, 2000). Muitos estudos evidenciam o papel da lignina como traçador quali-quantitativo da matéria orgânica de origem continental, e sua importância para a compreensão dos ciclos biogeoquímicos (NAGAO *et al.*, 2009;

SCHMIDT *et al.*, 2010). Este estudo objetiva apresentar a importância da lignina como potencial ferramenta na identificação da matéria orgânica de origem continental em ambientes marinhos.

ESTADO DA ARTE

A metodologia adotada para caracterização dos fenóis oriundo da oxidação da lignina é o da degradação oxidativa com CuO sob condições alcalinas segundo Hedges & Ertel (1982). Devido a sua larga labilidade hidrolítica, a oxidação por CuO pode quebrar uma grande variedade de derivados do éter e do carbono retidos na macromolécula da lignina, liberando pequenos produtos, os fenóis, sensíveis ao cromatógrafo a gás. Uma quantidade de 10 a 200mg de amostras secas (dependendo do teor de carbono presente na amostra) são pesadas em cápsulas de aço inoxidável. Em atmosfera de N₂, são oxidadas a 155°C por 3 horas com CuO e sulfato ferroso, sob condições básicas (8% NaOH). Após a digestão/oxidação as amostras são centrifugadas e o sobrenadante acidificado a pH 1,0. Neste momento são adicionados as soluções 9 compostos e padrões de referência de cromatografia gasosa. As soluções são extraídas com metil éter bidestilado e a água remanescente extraída passando as amostras em colunas contendo sulfato de sódio anidro. Os extratos de lignina são diluídos em solvente (piridina), metilsilado, misturados ao regisil com o composto de padrões secundários e injetado em cromatógrafo a gás HP 5890 equipado com detector de chama ionizante (FID) e coluna capilar de sílica DB-1 (J&W Scientific) com 30m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno. As amostras são analisadas em cromatografia gasosa programada para elevar a temperatura de 100 a 320°C a 3°C.min⁻¹ e com o gás carreador hidrogênio. A identificação dos fenóis é realizada através dos padrões adicionados na amostra. A média da precisão analítica é de ± 10% para os produtos de lignina oriundos da oxidação de CuO. Os grupos de fenóis Cinamil, Siringil e Vanilil são utilizados para quantificar fontes de plantas vasculares.

Os produtos da degradação da lignina indicam diferentes contribuições continentais de matéria orgânica associado as plantas vasculares: o grupo S, Siringil, indica a contribuição de tecidos lenhosos provenientes de angiospermas; o grupo C, Cinamil, indica a contribuição de tecidos foliares pertencentes a angiospermas; a presença do grupo V, Vanilil, associados ao grupo S e C são indicadores de restos de plantas vasculares; a razão C/V avalia a contribuição de tecidos lenhosos ou não lenhosos, quanto maior o valor maior a participação foliar; a razão S/V confronta a participação da gimnosperma vs. angiosperma, na qual os maiores valores estão associados a plantas angiospermas lenhosas; já a razão ácido vanilínico para vanilil, (Ad/Al)_v, apresenta o estágio de degradação bacteriana, maior que 0,5 indicam esta maior degradação (GONI *et al.*, 2001; NAGAO *et al.*, 2009; SCHMIDT *et al.*, 2010).

Para melhor ilustrar a importância da utilização do biomarcador lignina em estudos ambientais foi selecionado um trabalho realizado no Japão por Nagao *et al.* (2009), em um pequeno rio ao Norte, com material particulado em suspensão que é transportado para a zona costeira. Na Fig. 1 é representado o rio estudado, Bekanbeushi, por um círculo preenchido, mais dois rios japoneses nesta mesma área e um rio americano. Detendo a atenção apenas no rio estudado, verifica-se que o material orgânico particulado em suspensão (MOP) associado ao mesmo, apresenta comportamento diferenciado dos demais. Na relação $\Delta^{14}\text{C}$ por $\delta^{13}\text{C}$ identifica-se que o MO é recente e mais leve do que os outros $\Delta^{14}\text{C}$ próximo a 0 ‰, provavelmente associado a fração mais fina do material suspenso, e ao mesmo tempo sua composição é oriunda de plantas C₃, sinal $\delta^{13}\text{C}$ igual a -29 ‰. Na relação $\Delta^{14}\text{C}$ por C/N indica que a composição do material é refratária, resistente a degradação, C/N maior que 15. Na relação S/V por C/V indica a contribuição orgânica associada ao material foliar próximo as angiospermas (não lenhosas) material mais rico em Cinamil. Neste estudo foi verificado que a contribuição orgânica refratária recente produzida pelo pequeno rio está associada a intensificação dos processos erosivos ao longo de sua bacia de drenagem.

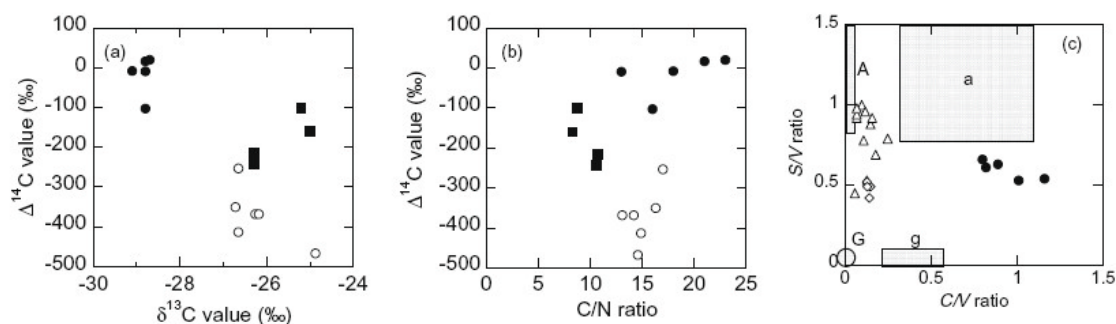


Figura 1: Relação $\Delta^{14}\text{C}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ (a), Relação $\Delta^{14}\text{C}$ vs. C/N (b), Relação cinamil:vanilil (C/V) vs. siringil:vanilil (S/V) do MOP fluvial. Os símbolos são representados da seguinte forma: círculo preenchido, rio Bekanbeushi; quadrado preenchido, rio Tokachi; círculo vazio, rio Yukon; losango vazio, rio americano Mackenzie; triângulo vazio, rios americanos. As plantas vasculares podem ser agrupadas assim: G, gimnosperma; g, não lenhoso gimnosperma; A, angiosperma; a, não lenhoso angiosperma.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em ambientes costeiros marcados pela contribuição de fontes difusas de matéria orgânica, a heterogeneidade do material presente associado a mistura de fontes, ressalta a importância da utilização da construção de um modelo de fontes que permita o cruzamento de informações provenientes de diferentes marcadores geoquímicos, a saber, como: composição elementar e isotópica de C e N, lignina e ácidos graxos. Entretanto, o biomarcador lignina pelo seu comportamento conservativo ao longo do transporte para a zona costeira, e por ser exclusivo de plantas vasculares é recomendado como potencial indicador de matéria orgânica de origem continental.

REFERÊNCIAS

- BERNARDES, M. C. 2000. Dinâmica do Carbono Orgânico Dissolvido e o Uso de Biomarcadores na Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba - SP. Tese de doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo, 103 p.
- DITTMAR, T., LARA, R.J., KATTNER, G. 2001. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. *Marine Chemistry*, v. 73, 253–271.
- GONI, M. A.; RUTTENBERG, K. C.; EGLINTON, T. I. 1998. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, n. 18, p. 3055–3075.
- HEDGES, J. I. & ERTEL, J. R. 1982. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, v. 54, p. 174-178.
- NAGAO, S.; ARAMAKI, T.; SEKI, O.; UCHIDA, M.; SHIBATA, Y. 2009. Carbon isotopes and lignin composition of POC in a small river in Bekanbeushi Moor, northern Japan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 130 p. 1–4.
- SCHMIDT, F.; HINRICHS, K.; ELVERT, M. 2010. Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin. *Marine Chemistry*, v. 118, p. 37–55.
- TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITAVAARA, M. 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*, v. 72, p. 169-183.
- VOLKMAN, J. K.; REVILL, A. T.; BONHAM, P. I.; CLEMENTSON, L. A. 2007. Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia. *Organic Geochemistry*, v. 38, p. 1039-1060.