

# ***Tipos de biomarcadores (marcadores moleculares) para avaliação da matéria orgânica***

*Types of biomarkers (molecular markers) to assess organic matter*

Lígia Macabu Ribas\*

Os biomarcadores são compostos específicos característicos de determinados organismos, cuja identificação em ambientes naturais permite inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica. São moléculas orgânicas que podem ser estruturalmente relacionadas a uma fonte biológica, um processo biogeoquímico ou fonte geográfica específica. Os marcadores geoquímicos fornecem informações sobre fonte, mecanismos de transporte, alterações e sedimentação da matéria orgânica. Além disso, os traçadores geoquímicos devem ser estáveis durante a diagênese e de fácil detecção em amostras ambientais. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo mostrar o uso de diferentes moléculas orgânicas utilizadas para a identificação da matéria orgânica.

*Biomarkers are specific compounds characteristic of certain bodies, and their identification in natural environments allows inferences about the origin and evolution processes of organic matter. They are organic molecules which may be structurally related to a biological source, a biogeochemical process, or a specific geographical source. Geochemical markers provide information about sources, transport mechanisms, alterations, and sedimentation of organic matter. In addition, tracers must be stable during geochemical diagenesis, and easily detected in environmental samples. This review aims to show the use of different organic molecules used in the identification of organic matter.*

*Palavras-chave: Biomarcadores. Matéria orgânica. Diagênese.*

*Key words: Biomarkers. Organic matter. Diagenesis.*

## ***Os biomarcadores***

Certas moléculas orgânicas são potencialmente poderosos traçadores de matéria orgânica devido à especificidade de sua biossíntese em diferentes organismos (MUDGE et al., 1997) e à sua estabilidade em ambientes naturais (LAUCELLARD; SALIOT, 1993; CARREIRA et al., 2001;). Marcadores moleculares sintetizados por organismos vivos fornecem moléculas “originais” as quais podem ser submetidas à diagênese. Os compostos marcadores derivados da diagênese podem exibir maiores ou menores mudanças em relação à estrutura original da molécula (MUDGE et al., 1997). Outra característica importante dos marcadores moleculares é que eles mantêm a integridade de sua estrutura para que suas fontes sejam reconhecidas (PENG et al.,

\* Doutoranda do Curso de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF. Centro de Biociências e Biotecnologia. Laboratório de Ciências Ambientais. Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, CEP 28013-600, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil. E-mail: ligiamribas@yahoo.com.br.

2005). Traçadores químicos ou suas razões têm sido utilizados para avaliar o “status” diagenético da matéria orgânica (WAKEHAM et al., 1997).

O uso de múltiplos biomarcadores no estudo da geoquímica da matéria orgânica em ambientes aquáticos se justifica devido às diversas características observadas nesses ambientes, particularmente aqueles encontrados na zona de transição continente-oceano. Tais ambientes apresentam uma diversidade de fontes de matéria orgânica, que inclui, além da produção interna, aportes terrestres através dos rios, aportes marinhos e antrópicos e diferenças significativas na reatividade da matéria orgânica em função da sua origem (HEDGES et al., 1997; ONSTAD et al., 2000; COSTA et al., 2010).

### *Os lipídios*

Os lipídios constituem uma importante classe bioquímica nos organismos vivos. Embora menos abundante que os aminoácidos e os carboidratos, os lipídios desempenham um papel importante na mobilização e estoque de energia, estrutura da membrana e controle hormonal de processos metabólicos (WAKEHAM et al., 1997). Várias classes de compostos entre os lipídios são utilizadas como marcadores moleculares por fornecerem valiosas informações sobre a origem, o transporte, a alteração e a transformação da matéria orgânica. Alguns esteróis podem distinguir informações sobre a matéria orgânica produzida pela atividade humana (coprostanol) e pela dinâmica da bacia de drenagem (sitosterol) (WAKEHAM et al., 1997). Os lipídios possuem uma maior preservação nos ambientes aquáticos do que as demais classes biogeoquímicas (carboidratos e proteínas) (HEDGES et al., 1997), além de terem uma diversidade de estruturas moleculares, tornando possível a atribuição de compostos a organismos específicos (WAKEHAM et al., 1997; VOLKMAN et al., 2006).

Os lipídios representam a maior reserva de carbono orgânico em fitoplâncton e, embora representem uma pequena fração do carbono orgânico sedimentar, são amplamente aplicados para avaliar processos biogeoquímicos e diagenéticos em sedimentos marinhos (YOSHINAGA et al., 2008).

### *Os esteróis*

Os esteróis estão entre os marcadores geoquímicos mais utilizados em estudos sobre o aporte de esgotos devido à especificidade com material fecal de origem humana. A maioria dos esteróis é pouco solúvel em água, associa-se ao material particulado ou acumula-se nos resíduos sólidos, como os sedimentos. Os esteróis são resistentes à degradação anaeróbica, o que permite o seu acúmulo e preservação em sedimentos (MUDGE et al., 1997; MARTINS et al., 2008). Dentre os esteróis que são utilizados como biomarcadores, destacam-se o colesterol, o dinosterol, o campesterol, o

$\beta$ -sitosterol, o estigmasterol, o colestanol, o coprostanol e o epicoprostanol (MARTINS et al., 2008).

O coprostanol é um esterol fecal gerado pela ação microbiana sobre o colesterol. É considerado um marcador químico de contaminação fecal, devido à sua presença em fezes de animais superiores, como o homem (MALDONADO et al., 2000). O colesterol, chegando ao intestino, é convertido em colestanol e, em maior quantidade, coprostanol, pela redução bacteriana que promove a hidrogenação direta do colesterol (GRIMALT et al., 1990). Este esterol é relativamente estável e, bem preservado sob condições anaeróbicas, é considerado um bom indicador em longo prazo (escala de décadas) de contaminação por esgotos em sedimentos (MALDONADO et al., 2000).

A razão coprostanol/colesterol pode indicar se há contaminação por esgotos ou não. Valores elevados desta razão (superiores a 1,00) podem estar associados a contribuições por efluentes domésticos (MUDGE et al., 1999). Carreira et al. (2004) utilizaram esteróis marcadores para avaliar contaminação por esgotos em sedimentos da Baía de Guanabara. Os autores observaram que todas as amostras de sedimentos coletados em oito pontos distribuídos na baía apresentaram contaminação por esgotos e os pontos de maiores concentrações de esteróis de origem fecal coincidiram com as áreas de intensa descarga de efluente. A partir da análise de esteróis e estanoas em sedimentos superficiais da Baía de Santos e da Plataforma Continental adjacente, Martins et al. (2008) caracterizaram a área de estudo em relação à contaminação fecal e foi possível verificar que não apenas o ponto imediato à desembocadura do emissário submarino de Santos se encontra contaminado por esgoto, as estações localizadas na porção centro-oeste da baía também apresentaram alguma contribuição fecal.

A razão entre coprostanol e colestanol (cop/cop+colestanol) também é uma ferramenta de avaliação da origem da contaminação fecal. Os isômeros  $5\beta$  (por exemplo, coprostanol) são mais associados com o trato intestinal de mamíferos superiores, enquanto os compostos  $5\alpha$  (por exemplo, colestanol) são produtos termodinâmicos formados por processos bacterianos nos sedimentos (GRIMALT et al., 1990).

O epicoprostanol, um esterol fecal, epímero do coprostanol, não está presente significativamente nas fezes humanas. Esse esterol pode surgir a partir de processos de digestão aeróbica de estações de tratamento de esgotos (MALDONADO et al., 2000). A presença do epicoprostanol junto com altas concentrações do coprostanol sugere contaminação por esgotos (GREEN et al., 1995). Altas porcentagens de epicoprostanol em relação ao total de esteróis fecais indicam eficiência no tratamento de efluentes, pois esse esterol é formado em grandes quantidades se o tratamento for eficiente. Assim, a razão epicoprostanol/coprostanol permite estudar o grau de tratamento de efluente descartado numa região. Valores desta razão abaixo de 0,20 indicam contaminação por efluentes não tratados, enquanto valores acima de 0,80 sugerem influência de esgoto que sofreu algum tipo de tratamento (MUDGE et al., 1999; CARREIRA et al., 2004).

Os esteróis como o colesterol, o colestanol, o campesterol, o  $\beta$ -sitosterol, embora

presentes em efluentes domésticos, não devem ser utilizados como indicadores de contaminação por esgotos, uma vez que podem estar associados a fontes naturais de matéria orgânica de origem marinha ou terrestre (MARTINS et al., 2008). Esteróis  $C_{29}$  como o  $\beta$ -sitosterol, o estigmasterol e o campesterol são os principais constituintes de plantas superiores, ou seja, de matéria orgânica de origem continental (VOLKMAN et al., 1998), enquanto os esteróis  $C_{27}$  e  $C_{28}$  são característicos de plâncton marinho (MUDGE et al., 1997). O  $\beta$ -sitosterol, característico de plantas vasculares (geralmente terrestres), pode ser encontrado em algumas espécies de microalgas. Segundo Wakeham et al. (1997), a configuração estereoquímica do grupo alquil C-24 pode ser útil, uma vez que plantas superiores produzem o  $24\alpha$ -configuração ( $\beta$ -sitosterol), enquanto algas podem produzir quantidades variáveis tanto das configurações  $\alpha$  e  $\beta$ . Outro tipo de esterol, o brassicasterol é predominante em várias espécies de diatomáceas e dinoflagelados. Tais esteróis têm sido utilizados para avaliar a contribuição de matéria orgânica terrestre para sedimentos marinhos e estuarinos (MUDGE et al., 1999).

### *Os ácidos graxos*

Os ácidos graxos são abundantes na maior parte dos organismos e suas principais fontes incluem bactérias, microalgas, plantas superiores e fauna marinha sendo que cada uma dessas fontes apresenta um perfil distinto desses biomarcadores (VOLKMAN et al., 1998). Entretanto, alguns ácidos graxos como o palmítico e o esteárico estão presentes em todos os organismos (VOLKMAN et al., 1998).

Os ácidos graxos saturados são típicos de esgotos, enquanto os poli-insaturados são frequentemente encontrados em associação a microalgas (MUDGE et al., 1999). A contribuição das diferentes classes de microalgas pode ser distinguida pela distribuição das ligações duplas nos ácidos graxos poli-insaturados. Na maioria dos organismos marinhos, os ácidos graxos ocorrem predominantemente como lipídios polares, assim como os glicolipídios e os fosfolipídios, embora níveis de trigliceróis possam ser altos em alguns zooplânctons e microalgas que crescem em condições de deficiência de nitrogênio. Os ácidos graxos livres são raramente abundantes em organismos vivos, mas em sedimentos podem ser a principal forma de ácidos graxos, devido à rápida hidrólise enzimática de lipídios polares (VOLKMAN et al., 1998).

Os ácidos graxos poli-insaturados também são considerados biomarcadores planctônicos. Os compostos poli-insaturados  $C_{16}$  e  $C_{20}$  estão presentes em diatomáceas, especialmente os  $C_{16}:3\omega4$  e  $C_{20}:5\omega3$ . Os compostos insaturados  $C_{18}$  são abundantes em algas verdes e em criptomonas. O composto  $C_{22}:6\omega3$  é encontrado em pequenas quantidades em diatomáceas, enquanto as maiores porcentagens são observadas em criptomonas e dinofíceas. Os ácidos graxos  $C_{20}:5\omega3$  e  $C_{22}:6\omega3$  são os mais encontrados em espécies de zooplâncton (THOUMELIN et al., 1997).

O iso e anteiso  $C_{15}$  e  $C_{17}$  são comumente encontrados em lipídios bacterianos. O fato de esses ácidos serem geralmente encontrados em menores concentrações em outros organismos que não as bactérias faz com que sejam utilizados como indicadores de contribuição bacteriana (THOUMELIN et al., 1997; MEZIANE et al., 2000).

Os ácidos graxos de cadeia longa com 24 a 36 átomos de carbono são característicos de ceras de plantas superiores. Por outro lado, microalgas e zooplâncton geralmente não sintetizam compostos com mais 24 átomos de carbono. Entretanto, existem algumas exceções, pois ácidos graxos com cadeias de  $C_{26}$  a  $C_{28}$  têm sido encontrados em baixas proporções individuais em diatomáceas (<1%). Apesar dessas exceções, os ácidos graxos de cadeias longas são considerados biomarcadores de plantas terrestres em sedimentos e na água do mar (THOUMELIN et al., 1997).

### ***Os aminoácidos***

Os aminoácidos são as principais formas de nitrogênio e importantes componentes do carbono orgânico na maioria dos organismos marinhos. Eles também representam significativa fração da matéria orgânica em sedimentos marinhos costeiros e em partículas na coluna de água. São geralmente lábeis em relação ao total de carbono e nitrogênio e são nutrientes importantes para produtores secundários (COWIE; HEDGES, 1992).

Os aminoácidos associados a proteínas são compostos fundamentais para os organismos vivos. Proteínas, peptídeos e aminoácidos livres são responsáveis por 30-40% do nitrogênio total e 10-15% do carbono orgânico total de sedimentos marinhos superficiais (COWIE; HEDGES, 1992). De acordo com Keil et al. (2001), os aminoácidos representam uma porção importante da matéria orgânica que está presente em sedimentos costeiros. Segundos esses autores, aminoácidos extraídos desses sedimentos podem fornecer informações sobre as condições durante a deposição e ao longo do processo de decomposição. Uma vez que os aminoácidos são encontrados em todos os organismos vivos, a presença ou a sua composição em sedimentos pode não refletir uma fonte específica. Para Cowie e Hedges (1992), apesar da presença de algumas proteínas com aminoácidos específicos (por exemplo, o colágeno), a composição de aminoácidos de vários organismos (plâncton, bactéria, plantas vasculares) é bastante similar. A produção biogênica de aminoácidos em sedimentos por organismos bentônicos também contribui para o estoque de aminoácidos e torna mais difícil o uso de um aminoácido como indicador de fonte. Cowie e Hedges (1992) examinaram o potencial de aminoácidos como indicadores de fontes e, para minimizar o efeito de sua diluição com material inorgânico, normalizaram os aminoácidos totais, hidrolisados pelo carbono orgânico. Os autores concluíram que os aminoácidos tinham pouco potencial como indicadores de origem, mas poderiam ser usados para obter

informações sobre alteração diagenética.

Baixas concentrações de aminoácidos no ambiente marinho podem ser resultado da perda diagenética ou diluição com materiais pobres em aminoácidos. Como existem exceções, os aminoácidos ligados a matrizes biogênicas (carbonatos, silicatos, estruturas das paredes celulares) têm a possibilidade de serem preservados em sedimentos sem sofrerem mudanças e assim, podem ser isolados e usados como traçadores de fontes (COWIE; HEDGES, 1992; DAUWE; MIDDLEBURG, 1998; KEIL et al., 2001).

O estudo de aminoácidos na matéria orgânica em suspensão e em sedimentos indica que alguns aminoácidos tornam-se relativamente enriquecidos durante a degradação, enquanto outros são preferencialmente utilizados. Esta mudança na composição pode ser usada para determinar o estado de decomposição do material orgânico (KEIL et al., 2001). A razão desses precursores em relação aos seus respectivos produtos de degradação pode ser interpretada como uma medida de decomposição da matéria orgânica sedimentar (DAUWE; MIDDLEBURG, 1998).

A formação enzimática de aminoácidos não proteicos, como  $\beta$ -alanina, ácido  $\gamma$ -aminobutírico, ácido  $\alpha$ -aminobutírico e ornitina, de precursores aminoproteicos, como o ácido glutâmico e o ácido aspártico, é um critério conhecido para avaliar a qualidade da matéria orgânica, pois esses aminoácidos são originados diageneticamente. Tais aminoácidos são ausentes ou encontrados em baixas concentrações em organismos vivos (COWIE; HEDGES, 1992). Altas concentrações desses compostos podem indicar alteração diagenética. Beta-alanina é tipicamente produzido pela descarboxilação do ácido aspártico, embora também possa ser produzido durante a degradação do uracil. Da mesma forma, o ácido  $\gamma$ -aminobutírico é produzido pela descarboxilação do ácido glutâmico. No entanto, o ácido  $\alpha$ -aminobutírico é formado pela hidroxilação da treonina. A ornitina não é produzida durante a diagênese pelas reações de descarboxilação, mas é um intermediário durante a síntese e degradação de arginina e outras moléculas (KEIL et al., 2001). Aminoácidos básicos como a lisina, histidina, arginina apresentam fácil adsorção em superfícies minerais disponíveis e são, portanto, menos suscetíveis à degradação microbiana. De acordo com Grutters et al. (2001), na diagênese de sedimentos, os aminoácidos neutros como valina, metionina, fenilalanina, isoleucina, leucina são preferencialmente mineralizados.

Hedges et al. (1994) determinaram a composição de aminoácidos ( $\beta$ -alanina, ácido  $\gamma$ -aminobutírico) nas diferentes frações da matéria orgânica para avaliar o grau de degradação de cada fração. Os autores concluíram que a fração ultrafiltrada foi a mais degradada, uma vez que apresentou maior concentração desses aminoácidos. A fração grossa apresentou composição de aminoácido característica de biomassa fresca.

## *Os carboidratos*

Na biosfera, os carboidratos são os principais compostos orgânicos produzidos

fotosinteticamente por organismos autotróficos. Eles contribuem para uma quantidade substancial de carbono orgânico dissolvido e particulado na água e em sedimentos de ambientes marinhos. Por exemplo, eles compreendem de 20-40% do peso do plâncton marinho, podem ser responsáveis por aproximadamente 32% do carbono orgânico dissolvido na água do mar e na água intersticial (PAKULSKI; BENNER, 1994) e 15% do carbono orgânico em suspensão (HERNES et al., 1996). Os carboidratos servem como uma importante fonte de energia para os organismos heterotróficos (DECHO, 1990), e são precursores potenciais da matéria orgânica refratária em rochas sedimentares (KHODSE et al., 2010). Carboidratos dissolvidos são derivados de diferentes processos, incluindo-se a liberação direta de organismos, a degradação microbiana da matéria orgânica, de bactérias e a lise de células fitoplanctônicas e de carbono orgânico dissolvido, alóctones dos rios e do solo (KHODSE et al., 2010). Como os carboidratos são importantes componentes na ciclagem de matéria orgânica, qualquer relação que possa ser estabelecida entre carboidratos a nível molecular na coluna d'água e sedimentos superficiais pode ser útil para esclarecer o destino do carbono orgânico e inferir sobre as fontes marinhas ou as condições oceânicas do passado (HERNES et al., 1996).

A composição e concentração dos carboidratos variam com o tipo e abundância de microorganismos, a disponibilidade de nutrientes, a fase de crescimento e outros parâmetros ambientais (DECHO, 1990). Os carboidratos são classificados como de armazenamento e estruturais. Os carboidratos de armazenamento são lábeis e rapidamente utilizados *in situ* pelos organismos heterotróficos. Isso resulta no acúmulo de carboidratos inertes na matéria orgânica particulada marinha, em águas oceânicas profundas e em sedimentos marinhos. Os carboidratos estruturais são relativamente mais refratários na natureza e, dessa forma, deixam uma assinatura do material original da amostra (OAKES et al., 2010). As aldoses, unidades monoméricas dos carboidratos, são frequentemente usadas como ferramentas úteis para distinguir as entradas provenientes de fontes terrestres e marinhas em ambientes aquáticos (COWIE & HEDGES, 1984; D'SOUZA et al., 2005).

Os carboidratos são geralmente considerados como uma fonte lábil de carbono para os consumidores, facilitando a transferência de carbono entre os compartimentos tróficos (OAKES et al., 2010). Fontes de carboidratos para os sedimentos podem ter característica composicional dominada de glicose ou galactose (plantas terrestres ou macroalgas, respectivamente) (COWIE; HEDGES, 1984), xilose (angiospermas) (OPSAHL; BENNER, 1999), ou raminose e fucose (microfitobentos e/ou bactérias) (MARCHAND et al., 2005).

Degradação microbiana seletiva pode alterar espectros de composição dos carboidratos pela diminuição da abundância relativa de carboidratos lábeis tais como glicose (HEDGES et al., 1988) e xilose (OPSAHL; BEENNER, 1999) e aumentar a abundância de deoxi açúcares como raminose e fucose (OPSAHL; BENNER, 1999), os quais podem ser mais resistentes à degradação, ou podem ser produzidos *in situ* por

bactérias e/ou microfítobentos (HEDGES et al., 1988). Em sedimentos da baía de Dabbob, em Washington, Hedges et al. (1988) verificaram que os altos produtos de ribose e fucose, os baixos de produtos de açúcares neutros totais e a glicose derivada de  $\alpha$ -celulose são típicos de plâncton e bactéria de origem marinha.

Dependendo da forma em que estão presentes, os carboidratos podem influenciar as taxas de degradação. A glicose presente, como a celulose, por exemplo, tende a ter uma taxa mais lenta de ciclagem que a glicose crisolaminarina (um produto lábil de diatomáceas) (OAKES et al., 2010). No entanto, os espectros de carboidratos da matéria orgânica degradada tendem a ser relativamente uniformes (OPSAHL; BENNER, 1999), enquanto a matéria orgânica fresca, geralmente, tem alta concentração de carboidratos e um domínio de carboidratos lábeis (por exemplo, galactose, glicose, manose) e baixa contribuição de deoxi açúcares (D'SOUZA et al., 2005). A composição e a concentração de carboidratos podem ser ainda mais afetadas pela disponibilidade de nutrientes e condições ambientais (por exemplo, luz e salinidade) que influenciam o crescimento das fontes de carboidratos (por exemplo, algas). Devido às influências sobre a composição de carboidratos, os espectros de composição são mais bem interpretados em conjunto com características adicionais, tais como a razão C: N de sedimentos (KHODSE et al., 2010) e isótopos estáveis (MARCHAND et al., 2005).

A partir de estudos de fontes e destinos de carboidratos neutros, as aldoses e os carboidratos totais têm sido utilizados como traçadores. Por exemplo, a relação glicose/ribose tem sido sugerida como um indicador de origem terrestre versus ambiente marinho. No ambiente marinho, a razão arabinose/fucose tem sido utilizada para avaliar entradas de silício e materiais calcários para sedimentos. A glicose é tipicamente a aldose mais lábil, enquanto a ribose é concentrada em bactérias (HEDGES et al., 1994). Hedges et al. (1994) no sistema de rios da Amazônia observaram uma diminuição de glicose e um aumento de deoxi açúcares, fucose e raminose na fração ultrafiltrada. Esta fração apresentou menos aldoses que tecidos de plantas vasculares e bactérias. Esta baixa produção de aldoses da fração ultrafiltrada em relação às fontes citadas anteriormente indica uma extensiva degradação. Embora os baixos produtos de glicose e a alta porcentagem de galactose, raminose e fucose possam sugerir origem bacteriana (COWIE; HEDGES, 1992), as bactérias foram removidas quando a água do rio foi passada em filtro de porosidade de 3.0 a 0.2  $\mu\text{m}$  antes da ultrafiltração. A fração ultrafiltrada também produziu ribose, a qual constitui de 10-60% de aldose total produzida por bactéria. Esta mistura incomum de aldoses provavelmente resulta de extensiva degradação ou transformações físicas seletivas como dissolução ou adsorção. Este fato é confirmado, pois a fração ultrafiltrada é composta de material húmico, o qual é produto de extensiva degradação.

A composição monossacarídica de carboidratos neutros é uma ferramenta útil para identificar as fontes de carboidratos (COWIE; HEDGES, 1984; D'SOUZA et al., 2005). A abundância relativa de açúcares individuais e suas razões em amostras têm sido

utilizadas para distinguir fontes terrestres, marinhas, além de fontes de silício e carbonato para o material particulado em suspensão e sedimentos (COWIE; HEDGES, 1984). Além disso, a contribuição de carboidratos neutros para o carbono orgânico fornece informações sobre o estado de degradação da matéria orgânica, onde alta concentração normalmente indica matéria orgânica fresca (COWIE; HEDGES, 1984).

Assim como os carboidratos neutros, muitos microrganismos, plantas vasculares, algas e outros organismos produzem carboidratos ácidos tal como o ácido urônico. Esse carboidrato ácido difere de açúcares simples porque contém um grupo ácido carboxílico no lugar do metanol. A produção do ácido urônico é influenciada pela estação do ano, fase de crescimento, nível de nutrientes e íons metálicos (BERGAMASCHI et al., 1997). Embora se apresente como um menor componente dos carboidratos totais, está envolvido na produção de ácidos húmicos, na remoção dos íons metálicos, na adsorção do carbono orgânico dissolvido, na adesão microbiana e no desenvolvimento de biofilmes (DECHO, 1990; D'SOUZA et al., 2003). Sua concentração diminui com o aumento da profundidade na coluna d'água, sugerindo sua utilização por organismos heterotróficos (KHODSE et al., 2010). Os ácidos urônicos são os principais constituintes de uma variedade de polímeros vegetais incluindo hemicelulose e pectina e seus resíduos são abundantes no material lenhoso de angiospermas e gimnospermas (OPSAHL; BENNER, 1999).

Os carboidratos são os principais constituintes dos tecidos de plantas vasculares devido à predominância de carboidratos estruturais como a celulose, a pectina e a hemicelulose. Carboidratos de armazenamento como o amido e a sacarose desempenham um papel crítico no metabolismo celular e também contribuem para as reservas totais de carboidratos nas plantas. Além disso, certos carboidratos são componentes integrantes de outros compostos assim como as ligninas e os taninos (OPSAHL; BENNER, 1999).

Alguns estudos têm utilizado os carboidratos para avaliar a diagênese em plantas e sedimentos (BENNER et al., 1990; OPSAHL; BENNER, 1999; MARCHAND et al., 2005; LALLIER-VÉRGES et al., 2008). Em tecidos vegetais, o alto conteúdo de xilose é característico de tecido lenhoso, enquanto galactose é mais abundante em folhas. Cowie e Hedges (1984) sugeriram que a soma de arabinose e galactose pode ser utilizada para distinguir a entrada de material de origem foliar. Dessa forma, Lallier-Vérges et al. (2008), em estudo de carboidratos em tecido vegetal e sedimentos no manguezal de Guadeloupe, encontraram maiores conteúdos de galactose nos sedimentos que estavam próximos de fontes terrestres, o que deve refletir o acúmulo de folha de serapilheira. Na região próxima ao mar, os autores observaram maiores conteúdos de xilose, o que reflete a contribuição de raízes para a formação do depósito orgânico. Além disso, os autores sugeriram que o alto conteúdo de deoxy açúcares (raminose e fucose) nos sedimentos comparado aos conteúdos de tecidos vegetais sugere uma produção *in situ* destes carboidratos por bactérias.

Embora os tecidos vegetais tenham uma assinatura típica de carboidratos, essa

assinatura tende a desaparecer rapidamente pela degradação de bactérias e fungos que podem sintetizar novos polissacarídeos (COWIE; HEDGES, 1984). Essa tendência foi verificada por Opsahl e Benner (1999), que avaliaram tecidos vegetais durante a diagênese. Os autores observaram uma diminuição de xilose em tecidos herbáceos durante a decomposição. Opsahl e Benner (1999), em um estudo independente, mostraram que glicose e xilose foram os dois carboidratos neutros mais lábeis durante a decomposição da alga *Holodule wrightii*. O padrão de degradação seletiva de glicose e xilose em relação a todos os outros açúcares neutros em tecidos herbáceos suporta a observação de uma associação direta entre os resíduos de xilose e celulose em plantas vasculares (OPSAHL; BENNER, 1999).

## ***Taninos***

A reatividade dos taninos no ambiente, combinada com sua abundância e presença em plantas vasculares, faz com que sejam considerados excelentes biomarcadores em estudos biogeoquímicos. Na total da biomassa vegetal terrestre, os taninos perdem somente para os carboidratos (nas formas de celulose e hemicelulose) e lignina, sendo este último o principal componente de tecidos lenhosos. Em tecidos mais leves como folhas, cascas de árvores, raízes e frutos, os taninos são frequentemente mais abundantes que a lignina. Devido ao fato de esses tecidos sofrerem ciclagem mais rápida que os tecidos lenhosos, os taninos podem ser importantes no estudo da diagênese recente (BENNER et al., 1990).

Algumas semelhanças com a lignina podem ser destacadas: dado que cada um é um polímero fenólico, são únicos de plantas vasculares, e têm sido bem estudados em amostras naturais. No entanto, certas diferenças também são consideráveis uma vez que os polímeros de lignina são ramificados de forma aleatória enquanto as macromoléculas de taninos são altamente estruturadas (HERNES et al., 2001).

Considerando que a lignina predomina no tecido lenhoso, taninos são muitas vezes mais abundantes nas folhas e cascas de árvores. Finalmente, ao passo que a lignina é relativamente refratária, os taninos estão sujeitos a inúmeras reações. O último ponto importante é que taninos oferecem o potencial para estudo de processamento de matéria orgânica de uma forma não disponível para a lignina nem polissacarídeos estruturais. Por exemplo, a lignina não é usada para distinguir monocotiledôneas e dicotiledôneas, enquanto *ent*-epicatequina é exclusivo para monocotiledôneas, e polímeros contendo propelargonidina são mais comuns em monocotiledôneas do que em dicotiledôneas. Além disso, o tanino hidrolisável é apenas encontrado em dicotiledôneas. Também podem ser usados para distinguir entre as angiospermas e gimnospermas, uma vez que as flavononas são encontradas principalmente em angiospermas. Além disso, os dímeros de taninos condensados e trímeros de angiospermas parecem conter informações

taxonômicas espécie-dependentes que podem ser úteis em certos ambientes onde as fontes potenciais são mais restritas (HERNES et al., 2000).

Hernes et al. (2001) avaliaram taninos condensados em folhas de *R. mangle* em vários estágios de decomposição, sendo que os autores encontraram taninos altamente degradados nas folhas pretas (6 a 7 semanas de decomposição). A etapa inicial da diagênese, a lixiviação, foi um mecanismo importante para a remoção de taninos nas folhas.

Os taninos encontrados somente em tecidos de plantas vasculares ocorrem na forma condensada e hidrolisável. Um terceiro tipo conhecido como phlorotanino é encontrado em algas marrons (HERNES et al., 2001). Taninos condensados são polímeros e oligômeros de flavonoides de três-anéis, comumente conhecidos como proantocianidinas (PA) ou como flavonoides poliméricos. Os taninos hidrolisáveis são compostos de unidades de ácido gálico e seus derivados, muitas vezes ligados à glicose. Devido à sua diversidade estrutural e ao caráter fenólico, taninos participam de uma série de reações importantes, incluindo fotoquímica e transformação redox, imobilização de nitrogênio e complexação de cátions. Os taninos também são potenciais precursores de substâncias húmicas pela formação de quinonas (HERNES et al., 2004).

A reatividade dos taninos condensados com proteínas e formação de complexos tem consequência nutricional e fisiológica, uma vez que complexos de protoacianidinas e proteínas podem influenciar a liberação de nitrogênio (BENNER et al., 1990).

## *Lignina*

Os biomarcadores são moléculas orgânicas que podem ser estruturalmente relacionadas a uma fonte biológica ou geográfica específica (HEDGES; PRAHL, 1993). Dentre esses indicadores, a lignina compreende o segundo mais abundante biomacropolímero terrestre, depois da celulose (LOUCHOUARN et al., 1997), podendo ser encontrada apenas em matéria orgânica de origem terrestre (HEDGES e MANN, 1979).

Devido às suas características estruturais, possui maior estabilidade à biodegradação que a celulose e a hemicelulose e é considerada mais preservada entre os componentes de plantas vasculares após a deposição. Essa natureza recalcitrante confere um papel significativo da lignina ao ciclo global do carbono. Além disso, devido ao fato de as plantas vasculares serem exclusivamente terrestres, a lignina é importante para a matéria orgânica do solo, enquanto sua presença em ambientes aquáticos serve como um traçador de matéria orgânica de origem terrestre (LOUCHOUARN et al., 2010).

A lignina é um polímero fenólico de elevado peso molecular e grande estabilidade química (HEDGES; MANN, 1979). Sua reação com oxidantes fracos em meio alcalino produz monômeros fenólicos que mantêm os mesmos padrões de substituição

do polímero da lignina (HEDGES e PARKER, 1976). Assim, tais fenóis podem ser usados como indicadores da quantidade e composição da lignina no material amostrado (HEDGES; PARKER, 1976).

A oxidação alcalina CuO é uma técnica comumente utilizada para analisar lignina nos tecidos vegetais e matrizes ambientais, como solos, sedimentos e matéria orgânica particulada e dissolvida. Entre os produtos da reação de oxidação alcalina da lignina podem-se destacar seis fenóis vanílicos e siringicos (nas formas de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos) e dois fenóis cinâmicos (ácidos *trans-p*-cumárico e *trans*-ferúlico). Esses oito fenóis são essencialmente únicos às 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; ERTEL, 1982) e estimam a entrada de material fresco e altamente degradado de plantas vasculares para sistemas aquáticos (LOUCHOUARN et al., 2010).

Os fenóis do grupo vanilil são produtos da degradação de ligninas de angiospermas e gimnospermas, independente do tipo de tecido. Já os fenóis do grupo siringil podem ser observados em tecidos de plantas de angiospermas lenhosas e os fenóis do grupo cinamil estão presentes em quantidades consideráveis em angiospermas não lenhosas (GOÑI; HEDGES, 1992). Ligninas de tecidos lenhosos são caracterizadas por baixos níveis de fenóis cinamil (C), o que significa que a razão C/V é indicativa do tipo de tecido. A razão (Ad/Al)<sub>v</sub> descreve o grau de degradação da lignina durante a diagênese (HEDGES; MANN, 1979).

Para utilizar a lignina como traçador quantitativo, é necessário o conhecimento das taxas de decomposição da matéria orgânica e das mudanças diagenéticas estruturais. A degradação por fungos é o principal mecanismo biológico para a ciclagem da lignina, e causa a oxidação do lado de propil, demetilação dos grupos 3- e 5-metoxi e clivagem do anel aromático. A degradação pelo fungo *white-rot* é tipicamente caracterizada pela oxidação da cadeia lateral propil e clivagem do anel aromático. Os fungos *brown-rot*, por outro lado, geram principalmente 3,4 - e 4,5-grupos fenólicos diidroxilados (derivados de catecol), como um resultado da demetilação (DITTMAR; LARA, 2001).

Alterações diagenéticas da lignina e as limitações relacionadas à sua adequação como marcador quantitativo dependerão das condições ambientais em que ocorre a diagênese. A cinética de decomposição e alterações moleculares de lignina nos diversos ambientes têm sido objeto de vários estudos (por exemplo, BENNER et al., 1990; OPSAHL; BENNER, 1995; MARCHAND et al., 2005). Um dos estudos mais abrangentes foi uma decomposição controlada de 4 anos de experimento de diferentes folhas de plantas vasculares sob condição subaquática (OPSAHL; BENNER, 1995). Esses estudos mostraram que a lignina apresenta uma meia-vida de vários meses na presença de oxigênio molecular. Assim, a matéria orgânica associada é rapidamente mineralizada, o que leva a um enriquecimento de lignina e, em condições anaeróbicas, a degradação da lignina torna-se lenta.

Vários trabalhos atuais têm usado biomarcadores, principalmente a lignina, para determinar fontes e destino da matéria orgânica para o oceano (ONSTAD et al., 2000; GOÑI et al., 2000; DITTMAR; LARA, 2001; BIANCHI et al., 2002; GORDON; GOÑI, 2003; LOH et al., 2008) e para estudo paleoclimáticos e de paleovegetação (GONEEA et al., 2004; ISHIWATAR et al., 2006; KULÍNSKI et al., 2007). Dittmar e Lara (2001) usaram os fenóis da lignina como traçador em um estuário na região Norte do Brasil para distinguir a matéria orgânica produzida nos manguezais de outras fontes terrestres e aquáticas. Os padrões de distribuição da lignina encontrados na serapilheira, na matéria orgânica particulada e na matéria orgânica dissolvida foram muito diferentes, apesar de derivarem da mesma fonte, *Rhizophora mangle* (DITTMAR; LARA 2001). As diferenças na composição podem ser atribuídas a diferentes vias de liberação, degradação e transporte da matéria orgânica para o estuário.

### **Conclusão**

A matéria orgânica é composta por uma mistura complexa de material lábil, constituída por carboidratos, aminoácidos, lipídios e compostos fenólicos e por um material refratário constituído por ácidos húmicos e fúlvicos. A matéria orgânica proveniente de fontes de origem terrestre é transportada de sua bacia de drenagem até as áreas deposicionais. Este carbono orgânico de origem alóctone é adicionado à matéria orgânica de origem autóctone, ocasionando um efeito diluidor e de mistura. Em ecossistemas complexos, como estuários, a multiplicidade de fontes não permite que um só traçador determine com segurança a origem do material presente em um determinado produto. Assim, os biomarcadores são moléculas orgânicas que podem ser estruturalmente relacionadas a uma fonte biológica, um processo biogeoquímico ou fonte geográfica específica, possuem grande importância no processo de identificação de fontes e possibilitam também a geração de informações sobre o estado de alteração da matéria orgânica.

### **Referências**

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*, v. 51, p. 1991-2001, 1990.

BERGAMASCHI, B.A.; TSAMAKIS, E.; KEIL, R.G.; EGINTON, T.I.; MONTLUÇON, D.B.; HEDGES, J.I. The effect of grain size and surge area on organic matter, lignin, carbohydrates concentration, and molecular composition in Peru margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p.1247-1260, 1997.

BIANCHI, T.S.; MITRA, S.; MCKEE, B.A. Sources of terrestrially-derived organic

carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin. *Marine Chemistry*, v.77, p. 211-223, 2002.

CARREIRA, R.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J.W.; FILEMAN, T. Distribuição de coprostanol (5(H)-COLESTAN-3-OL) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Química Nova*, v.24, p. 37-42, 2001.

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

COSTA, T.L.F.; ARAÚJO, M.P.; CARREIRA, R.S. Lipídios como indicadores de fontes e distribuição de matéria orgânica particulada em um complexo estuarino-lagunar tropical (Mundaú-Manguaba, AL). *Química Nova*, v.33, p. 1915-1922, 2010.

COWIE, G. L.; HEDGES, J.I. Carbohydrate sources in a coastal marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.48, p. 2075-208, 1984.

COWIE, G.L.; HEDGES, J.I. Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment. *Limnology and Oceanography*, v.37, p. 703-724, 1992.

DAUWE, B.; MIDDELBURG, J.J. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. *Limnology and Oceanography*, v.43, p. 782-798, 1998.

DECHO, A.W. Microbial exopolymer secretions in open ocean environments: their role(s) in food webs and marine progresses. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, v. 28, p.73-153, 1990.

DITTMAR, T; LARA, R. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 1403-1414, 2001.

D'SOUZA, F; GARGA, A.; BHOSLE, N. Seasonal variation in the chemical composition and carbohydrate signature compounds of biofilm. *Aquatic Microbial Ecology*, v. 41, p. 199-207, 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*, v.61, p. 211-227, 2004.

GORDON, E.; GOÑI, M.A. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivery by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 2359-2375, 2003.

GREEN, G.; NICHOLS, P.D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants. *Antarctic Science*, v. 7, p. 137-144, 1995.

GRIMALT, J.O.; FERNANDES, P.; BAYONA, J.M.; ALBALGÉS, J. Assessment of Fecal Sterols and Ketones as Indicators of Urban Sewage Inputs to Coastal Waters.

*Environmental Science and Technology*, v.24, p. 357-362, 1990.

GRUTTERS, M.; RAAPHORST, W.; HELDER, W. Total hydrolysable amino acid mineralisation in sediments across the northeastern Atlantic continental slope (Goban Spur). *Deep-Sea Research*, v.48, p. 811-832, 2001.

HEDGES, J.I. Tannin diagenesis in mangrove leaves from a tropical estuary: A novel molecular approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.65, p.3109-3122, 2001.

HEDGES, J.; KEIL, R.G.; BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, v.27, p. 195-212, 1997.

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*, v.39, p. 743-761, 1994.

HEDGES, J.I.; PRAHL, F.G. Early diagenesis: consequences for applications of molecular biomarkers. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. (Eds.). *Organic Geochemistry – Principles and Applications*. New York: Plenum Press, 861. p. 1993.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; COWIE, G. L. Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay. *Limnology and Oceanography*, v.33, p. 1137-1152, 1988.

HEDGES, J.I. & ERTEL, J.R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, v.54, p. 174-178, 1982.

HEDGES, J.I., MANN, D.C. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 1803-1807, 1979.

HEDGES, J. I.; PARKER, P. L. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.40, p. 1019-1029, 1976.

HERNES, P.J.; HEDGES, J.I. Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones, and wood at the molecular level. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.68, p. 1293-1307, 2004.

HERNES, P.J.; BENNER, R.; COWIE, G.L.; GOÑI, M.A.; BERGAMASCHI, B.A.; HEDGES, J.I. Tannin diagenesis in mangrove leaves from a tropical estuary: A novel molecular approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.65, p.3109-3122, 2001.

HERNES, P.J.; HEDGES, J.I. Determination of Condensed Tannin Monomers in Environmental Samples by Capillary Gas Chromatography of Acid Depolymerization Extracts. *Analytical Chemistry*, v.72, p.5115-5124, 2000.

HERNES, P.J.; HEDGES, J.I.; PETERSON, M.L.; WAKEHAM, S.G.; LEE, C. Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material in the entrail equatorial Pacific. *Deep Sea Research II*, v.43, p.1181-1204, 1996.

KEIL, R.G.; FOGEL, M.L. Reworking of amino acid in marine sediments: Stable carbon isotopic composition of amino acids in sediments along the Washington coast. *Limnology and Oceanography*, v.46, p. 14-23, 2001.

KHODSE, V.B.; BHOSLE, N.B.; MATONDKAN, S.G.P. Distribution of dissolved carbohydrates and uronic acids in a tropical estuary, India. *Journal of Earth System*

*Science*, v.4, p. 519-530, 2010.

KULÍNSKI, K.; SWIETA-MUSZNICKA, J.; STANISZEWSKI, A.; PEMPKOWIAK, J.; LATALOWA, M. Lignin degradation products as palaeoenvironmental proxies in the sediments of small lakes. *Journal Paleolimnology*, v.38, p. 555-567, 2007.

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*, v. 255, p. 388-398, 2008.

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

LOH, P.S.; REEVES, A.D.; HARVEY, S.M.; OVERNELL, J.; MILLER, A.E.J. The fate of terrestrial organic matter in two Scottish sea lochas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.76, p. 566-579, 2008.

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*, v.58, p. 3-26, 1997.

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*, v.118, p.85-97, 2010.

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

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*, v. 69, p. 131-142, 2005.

MARTINS, C.C.; GOMES, F.B.A.; FERREIRA, J.A.; MONTONE, R.C. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. *Química Nova*, v.31, p. 1008-1014, 2008.

MEZIANE, T.; TSUCHYA, M. Fatty acids as tracers of organic matter in the sediment and food web of a mangrove intertidal flat ecosystem, Okinawa, Japan. *Marine Ecology Progress Series*, v. 200, p. 49-57, 2000.

MUDGE, S.M.; NORRIS, C. E. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. *Marine Chemistry*, v.57, p. 61-84, 1997.

MUDGE, S.M.; SEGUEL, C.G. Organic Contamination of San Vicente Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, p. 1011-1021, 1999.

OAKES, J.M.; EYRE, B.D.; MIDDELBURG, J.J.; BOSCHKER, H.T.S. Composition, production, and loss of carbohydrates in subtropical shallow subtidal sandy sediments:

- Rapid processing and long-term retention revealed by  $^{13}\text{C}$ -labeling. *Limnology and Oceanography*, v.55, p. 2126-2138, 2010.
- 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*, v. 64, p. 3539-3546, 2000.
- OPSAHL, S.; BENNER, R. Early diagenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 4889-4904, 1995.
- OPSAHL, S.; BENNER, R. Characterization of carbohydrates during early diagenesis of five vascular plant tissues. *Organic Geochemistry*, v.30, p. 83-94, 1999.
- PAKULSKI, J. D.; BENNER, R. Abundance and distribution of carbohydrates in the ocean. *Limnology and Oceanography*, v.39, p. 930-940, 1994.
- PENG, X.; ZHANG, G.; MAI, B.; HU, J.; LI, K.; WANG, Z. Tracing anthropogenic contamination in the Pearl River estuarine and marine environment of South China Sea using sterols and other organic molecular markers. *Marine Pollution Bulletin*, v.50, p.856-865, 2005.
- THOUMELIN, G; BODINEAU, L.; WARTEL, M. Origin and transport of organic matter across the Seine estuary: fatty acid and sterol variations. *Marine Chemistry*, v.58, p. 59-71, 1997.
- VOLKMAN, J.K.; BARRET, S.M.; BLACKBURN, S.I.; MONSOUR, M.P.; SIKES, E.L.; GELIN, F. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, v.929, p. 1163-1179, 1998.
- VOLKMAN, J.K. Lipids markers for marine organic matter. *The handbook of Environmental Chemistry*, v.2, p. 25:50, 2006.
- WAKEHAM, S.G.; HEDGES, J.I.; LEE, C.; PETERSON, M.L.; HERNES, P.J. Composition and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, v.44, p. 2131-2162, 1997.
- WAKEHAM, S.G.; LEE, C; HEDGES, J.I.;HERNES, P.J.; PETERSON, M.L. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.61, p. 5363-5369, 1997.
- YOSHINAGA, M.Y.; SUMIDA, P.Y.G.; WAKEHAM, S.G. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry*, v.39, p. 1385-1399, 2008.

*Artigo recebido em: 12 dez. 2011*

*Aceito para publicação em: 20 mar. 2012*