BIOGEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E METAIS EM UM MANGUEZAL NA ZONA ESTUARINA URBANA, BAHIA, BRASIL

Consuelo Lima Navarro de Andrade¹; Joil José Celino^{1*}; Karina Santos Garcia²; Ronaldo Montenegro Barbosa²; Narayana Flora Costa Escobar²

1 - Programa de Pós-graduação em Geoquímica, petróleo e meio ambiente (POSPETRO), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Av. Barão de Geremoabo, s/n., Campus Ondina, 40170-115. Salvador, Bahia, Brasil. consul_navarro@hotmail.com, joil@ufba.br, ronaldo@ufba.br 2 - Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Av. Barão de Geremoabo, s/n., Campus Ondina, 40170-115, Salvador, Bahia, Brasil. garciaks4@yahoo.com.br, nara_flora@gmail.com * autor para correspondência.

Recebido em 10 de outubro de 2012; aceito em 19 de fevereirro de 2013

RESUMO O comportamento biogeoquímico do carbono, nitrogênio, fósforo e metais, e os isótopos traçadores naturais da matéria orgânica foram estudados nos sedimentos e plantas em 15 pontos no estuário do rio Passa Vaca, situado em área urbana de Salvador, Bahia, Brasil. Nos sedimentos, a ordem dos elementos investigados foi: Fe > Al > Ca > P > Na > Cu > K > Zn > Mn, para a espécie *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn observou-se: Na > Ca > K > Fe > Mn > Al > Zn > Cu; e para *Rhizophora mangle* L: Na > Ca > K > Mn > Fe > Al > Zn > Cu além de correlações sedimento/planta na concentração dos elementos. Entretanto, os fatores de concentração para os metais pesados estiveram abaixo de 1 indicando baixa absorção destes pelas plantas. O Carbono Orgânico Total (COT) variou de 1,03 a 4,77%. A razão molar C/N e isotópicas δ¹³C e δ¹⁵C indicaram que um percentual considerável da matéria orgânica é de fonte terrestre, sendo proveniente da vegetação do próprio manguezal.

Palavras-chave: Metais, matéria orgânica, isótopos.

ABSTRACT: BIOGEOCHEMISTRY OF ORGANIC MATTER AND METALS IN A MANGROVE AT THE URBAN ESTUARINE AREA, BAHIA, BRAZIL - The biogeochemical behavior of carbon, nitrogen, phosphorus, metals and natural tracer isotopes of organic matter were studied in sediments and plants at 15 points in the estuary of the Passa Vaca River, located in urban area of Salvador, Bahia, Brazil. Sediment elements were the order: Fe> Al> Ca> P> Na> Cu> K> Zn> Mn, for the specie *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn was observed: Na> Ca> K> Fe> Mn> Al> Zn> Cu, and *Rhizophora mangle* L: Na> Ca> K> Mn> Fe> Al> Zn> Cu. Correlations were also observed sediment/plant in the concentration of elements evaluated. However, the concentration factors for heavy metals were below 1 indicating low absorption of these plants. The Total Organic Carbon (TOC) ranged from 1.03 to 4.77%. The molar ratio C / N and isotopic δ^{13} C and δ^{15} C indicated that a significant percentage of organic matter is land-based sources, and from the mangrove vegetation itself.

Keywords: Metals, organic matter, isotopes.

1. INTRODUÇÃO

Manguezais são ecossistemas costeiros, de transição entre os ecossistemas terrestres e marinho, característicos de regiões tropicais e subtropicais, sujeitos ao regime das marés. São constituídos de espécies vegetais adaptadas à variação de salinidade e caracterizadas por colonizarem ambientes sedimentares predominantemente areno-lodosos, com baixos teores de oxigênio (Schaeffer- Novelli, 1995); possuem uma fauna numerosa e diversa; e são fontes de renda para muitas populações ribeirinhas. Pelos biogeoquímicos sells aspectos considerados como importantes transformadores de matéria orgânica em nutrientes e, devido às inundações periódicas pelas marés, em muitas florestas de manguezal a troca deste material, com águas costeiras pode ser muito eficiente (Kathiresan & Bingham 2001, Kristensen 2008, Alongi 2009).

Tem sido proposto que os ecossistemas de manguezais desempenham um importante papel no balanço de carbono dos ecossistemas costeiros, exportando quantidade substancial de carbono terrestre (11%) para o oceano e 15% do total de carbono acumulado em sedimentos marinhos modernos (Jennerjahn & Ittekkot, 2002). Da mesma

forma, Dittmar et al. (2006) quantificaram que os manguezais contribuem aproximadamente com 10% de carbono dissolvido terrestre orgânico (DOC) exportados para o oceano mundial, apesar de sua pequena área em relação a outros habitats. A exportação desta grande quantidade de matéria orgânica tem um efeito reconhecível nas teias alimentares das águas costeiras (Dittmar & Lara 2001, Bouillon et al 2008).

Traçadores químicos, como os isótopos estáveis, têm sido aplicados para identificar a origem e o destino da matéria orgânica nos ambientes costeiros (por exemplo, Tremblay et al 2007, Loh et al 2008). Isótopos estáveis (δ^{13} C e δ^{15} N) estão sendo usados não apenas para inferir as fontes de MO e ciclagem, mas também para caracterizar a estrutura da cadeia alimentar nos ecossistemas costeiros (Fredriksen 2003. Cole et al. 2004. McCallister et al. 2004). No entanto, as contribuições relativas de múltiplas fontes para MO e estrutura trófica pode ser difícil de determinar por causa da sobreposição nas assinaturas isotópicas de diferentes componentes (Cloern et al., 2002). Portanto, o uso simultâneo destes marcadores pode ajudar a superar algumas destas limitações (Bauer et al., 2002). Além disso, nos últimos tempos, os níveis de $\delta^{15}N$ nos ecossistemas costeiros tem sido elevados a > 8%.

principalmente por causa das descargas de altas concentrações de efluentes de terras agrícolas, lagoas de aqüicultura e os assentamentos doméstico (Savage 2005, Mutchler et~al.~2007, Lepoint et~al.~2008). O acúmulo de fração enriquecida ^{15}N em sedimentos está causando um enriquecimento gradual de ^{15}N dentro das cadeias alimentares (Kwak & Zedler 1997, Cole et~al.~2004). Resultados combinados de $\delta^{13}C$ e isótopos $\delta^{15}N$ podem fornecer informações sobre as fontes da MO e estrutura trófica.

É importante destacar que áreas de manguezais têm sofrido progressivas perturbações nas últimas décadas, principalmente por conta das atividades antrópicas, como urbanismo, industrialização e despejo de efluentes onde os metais apresentam grande importância ecotoxicológica (Siqueira *et al.* 2004, Lacerda 2007).

No entanto, a comunidade vegetal tem importante papel na circulação dos elementos químicos. Diversos estudos têm apontado à vegetação de manguezal como eficiente barreira biogeoquímica à exportação de contaminantes para as áreas costeiras (Machado *et al.*, 2002). Todas as plantas requerem uma rede básica de nutrientes inorgânicos, sendo vários elementos químicos utilizados por diferentes plantas para fins essencialmente similares (Fitter & Hay, 1987), embora, as espécies possam diferir amplamente em sua concentração absoluta e nas proporções relativas dos diferentes elementos (Waisel 1972, Larcher 2000).

Dentro deste contexto, os objetivos deste estudo são: caracterizar a matéria orgânica (MO) do estuário do rio Passa Vaca, Salvador, Bahia, Brasil; e definir os processos que afetam a dinâmica desta neste ecossistema de manguezal, que podem fornecer informações sobre as restrições e os mecanismos que estão por trás do destino dos metais e a preservação da MO nos sedimentos costeiros.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A bacia do rio Passa Vaca está localizada entre as coordenadas UTM S (8.566.990 a 8.567.230) e E (564.862 a 565.102), possuindo uma área de 3,76 km² ocupada por vestígios de um ecossistema de Mata Atlântica altamente degradada em todo seu alto curso (Almeida, 2009). A área abrangida por este estudo está restrita ao baixo curso da bacia, representada por terras baixas, onde está localizado o manguezal (Fig.1), na orla leste da cidade de Salvador.

Em 1980 este manguezal possuía uma área original de 50 mil m² que hoje está reduzida a apenas 14 mil m², devido à implantação de projetos imobiliários, clubes recreativos e escolas (Caetano, 2003). O manguezal do estuário do rio Passa Vaca é o último remanescente em área urbana da chamada parte "alta" da cidade do Salvador (BA), cuja floresta é constituída pelas espécies *Laguncularia racemosa* Gaertn e *Rhizophora mangle* (Torres & Almeida, 2008).

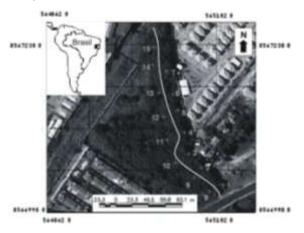


Figura 1 - Mapa de situação e localização da área de estudo e dos pontos amostrados no estuário do rio Passa Vaca, Salvador, Bahia. Brasil.

Foram demarcados dois transectos (210 m e 240 m) nas laterais de cada margem do rio, na franja do manguezal, nos quais foram marcados pontos cobrindo 60 m² a cada 15 m, totalizando 15 pontos (Fig. 1). Em cada ponto foram coletadas amostras de folhas em duas árvores, sempre priorizando a coleta de indivíduos de espécies distintas, porém na ausência de uma foram coletadas duplicatas da espécie presente, sendo ambas consideradas para a análise. A área dos pontos foi determinada em função da densidade da vegetação e uniformidade da floresta (Schaeffer-Novelli e Citrón, 1986), além das dimensões da área de estudo. Vale destacar que a metodologia de transectos tem sido bastante utilizada por diversos autores em áreas de manguezal, tanto para estudos de vegetação como para estudos de sedimentos, sendo possível citar: Cuzzuol & Campos (2001); Semenssato-Jr et al. (2007); Barrêdo et al. (2008) e Viera et al. (2011).

Em cada ponto foram identificadas aleatoriamente duas árvores, sempre que possível; distintas ao nível de espécie, para coleta de 30 folhas adultas, a partir do 3º nó ou forquilha. Em adição, foram tomadas 5 porções de amostras de sedimento superficial (+/- 2cm) com uma pá plástica, próximo às árvores coletadas, que homogeneizadas, com espátulas em uma bacia plástica, em campo originaram uma amostra composta por ponto do transecto que foram armazenadas em sacos

plásticos e refrigerados com gelo em caixas térmicas para o transporte ao laboratório.

Todas as amostras foram liofilizadas. Em seguida, para os sedimentos, fez-se à remoção de fragmentos grosseiros e pedaços de raízes em peneira de aço inox de 2,0 mm; já no caso das folhas, as amostras foram trituradas em liquidificador por 3 minutos, para obtenção de partículas menores e homogêneas, de acordo com a metodologia adaptada de Rodrigues (2003).

Para os elementos metálicos (Zn, Cu, Fe, Mn, Na, K, Ca, Al) foram realizadas extrações parciais, com 0,5g de amostra utilizando ácido nítrico (1:1) em forno microondas conforme descrito em Astm (1992), e determinação através de Espectrometria de Absorção Atômica com chama (Varian modelo AA 220FS), tanto para as folhas como para os sedimentos superficiais.

Todas as amostras de folhas foram analisadas em triplicata para cada árvore, além do branco e do padrão de referência internacional (NIST – National Institute of Standards and Tecnology, Apple Leaves – 1515). O controle de qualidade foi satisfatório, pois atingiu de 73 a 123% de recuperação para os metais das amostras em todas as estações.

Para a determinação da granulometria do sedimento as amostras passaram por um prétratamento com peróxido de hidrogênio para degradar a matéria orgânica e, em seguida, adicionou-se hexametafosfato de sódio, durante 24h, sob agitação, para evitar floculação (APHA, 1995). A proporção das partículas foi determinada em Analisador de Partículas com Difração a Laser modelo Cilas 1064, através do método de Difratometria a Laser.

Para determinar os teores de fósforo assimilável seguiu-se o método de Grasshoff (1983), sendo a extração realizada com ácido clorídrico e ácido sulfúrico e determinação utilizando o reagente combinado (ácido sulfúrico + antimônio tartarato de potássio + molibdato de amônio de ácido ascórbico) e leitura em Espectrofotômetro UV visível, modelo Varian Cary 50 PROBE, no comprimento de onda 815 nm.

A determinação das concentrações de nitrogênio (N), carbono orgânico total (COT) e análise das razões isotópicas do carbono (δ^{13} C) e do nitrogênio (δ^{15} N) iniciou-se com a retirada dos carbonatos presentes, utilizando-se cerca de 500 mg de cada amostra e tratando-as com 10 mL de ácido clorídrico (HCI) 1 molar. Após 24 horas a amostra foi centrifugada para extrair o líquido sobrenadante, lavada cuidadosamente e centrifugada por 3 vezes com água deionizada, seca em temperatura de 50 °C e então pesada, para determinar a quantidade de

carbonatos presentes na amostra por diferença de massa (massa _{carbonato}=massa _{amostra antes do HCI} - massa _{amostra depois do HCI}) (Neto, 2000). De 15 a 20 mg de cada amostra de sedimento foi pesada em uma cápsula de estanho e, depois de fechada, procedeu-se a determinação em Analisador elementar CHNS-O (Analyser Costech Instruments, modelo ECS 4010) segundo a metodologia descrita por Costa (2006).

Paralelamente, foram ainda mensurados em campo: pH (potencial hidrogeniônico), Eh (potencial redox) e temperatura, através do pH-metro, portátil e digital, Handylab LF1; salinidade, por meio de refratômetro (ATAGO - S/Mill-E), na água intersticial dos sedimentos, percolada em uma pequena cova; e oxigênio dissolvido (O.D.) utilizando-se o oxímetro, WTW OXI 3151 (SCHOTT-GERATE) nas águas superficiais do rio.

A concentração foliar dos cátions metálicos avaliados foi dividida pela concentração no sedimento para determinar o fator de concentração (FC), segundo Salisbury & Ross (1992).

Para o tratamento estatístico dos resultados obtidos foram aplicados o teste de normalidade (KS) e o teste de correlação de Pearson entre os pares de variáveis pelo programa GraphPaD InStAt 3.0. Foi efetuada ainda uma Análise de Componentes Principais (ACP), através do software STATISTICA v.7.0, entre a concentração dos elementos nos sedimentos e nas folhas e os parâmetros não conservativos que apresentaram correlação com esses elementos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Biogeoquímica de metais e fósforo

As médias dos parâmetros não conservativos estimados no estuário do rio Passa Vaca estão ilustrados na Tab. 1 e a granulometria do sedimento é apresentada pela Fig. 2.

Tabela 1 - Médias dos parâmetros pH, Eh, temperatura e salinidade estimados nas águas intersticiais dos sedimentos e oxigênio dissolvido (O.D.) nas águas superficiais amostradas no estuário do rio Passa Vaca, Salvador-BA. \overline{X} = Média e S = Desvio Padrão.

	рН	Eh	Temperatura	O.D	Salinidade
X±S	5,9±0,6	66,1±34,6	28,2±1,1	4,8±1,9	0,6±0,8

As concentrações médias dos elementos avaliados no estuário do rio Passa Vaca, estão apresentados na Tab. 2, sendo possível destacar que a concentração geral dos elementos no sedimento seguiu a ordem: Fe > Al > Ca > P > Na > Cu > K > Zn > Mn. Com isso, vale destacar que as concentrações de Fe foram mais baixas do que as encontradas em Cananéia (SP) por Semenssato-Jr (2007), num

manguezal não poluído, com teores mínimos de 0,15 e máximos de 2,26%. Da mesma forma, as concentrações de Cu no presente estudo foram mais altas que as encontradas em manguezais da Baia de Santos (9,71 mg kg⁻¹) e Estuário de São Vicente (11,8 mg kg⁻¹) em São Paulo, estudado pela Cetesb (2001) para obtenção de valores orientadores para sedimentos. Além disso, observou-se que a concentração média deste último está entre os níveis de efeito baixo (34 mg kg⁻¹) e o nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (108 mg kg-1), determinados pelo NOOA (1999).

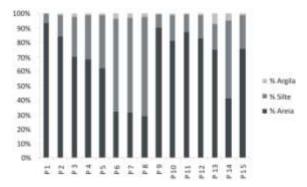


Figura 2 - Proporção das frações granulométricas por ponto de amostragem mensuradas nos sedimentos superficiais do estuário do rio Passa Vaca, Salvador, Bahia, Brasil.

Tabela 2 - Concentrações de metais e fósforo (média), nas folhas e nos sedimentos, e os Fatores de Concentração (FC) das espécies analisadas do no estuário do rio Passa Vaca, Salvador, BA. Lg = L. racemosa e Rh = R. mangle.

	L. racemosa	R. mangle	Sedimento	FC Lg	FC Rh
Cu²	13,8	5,7	45,6	0,30	0,12
Zn²	22,4	9,0	24,6	0,91	0,36
Mn²	80,7	232,1	16,7	4,84	13,91
Fe ¹	0,9	0,2	13,7	0,07	0,01
Al²	68,1	35,4	4725,0	0,01	0,01
Na ¹	10,6	8,4	0,09	113,38	89,65
K ¹	2,9	1,3	0,04	78,94	35,34
Ca ¹	3,8	3,8	3,5	1,07	1,08
P²	_	_	207,0	_	_

¹⁼ g kg⁻¹; 2= mg kg⁻¹

Nas folhas as concentrações dos macros e micronutrientes avaliados seguiram a mesma ordem de concentração nas duas espécies estudadas, com exceção do Fe, cuja concentração foi maior que a de Mn para *L. racemosa* em detrimento de *R. mangle*, demonstrando, assim, as diferenças interespecíficas quanto a absorção destes nutrientes. Com isso, a ordem de concentração dos elementos avaliados nas folhas foi de Na > Ca > K > Fe > Mn > Al > Zn > Cu,

para L. racemosa, e: Na > Ca > K > Mn > Fe > Al > Zn > Cu para R. mangle (Tab. 2).

Essa diferença interespecífica na absorção de metais deve-se aos diferentes mecanismos de controle de entrada de sal apresentados pelas espécies, os quais podem afetar a absorção de metais pesados (Lacerda et al., 1985). Assim, Rhizophora por ser um gênero sal-excludente evitaria a entrada de elementos químicos como Fe, Zn e Cu, causando menor concentração destes elementos no tecido foliar, em detrimento do gênero Laguncularia que é considerado salincludente e, portanto, não possui essa propriedade (Lacerda et al., 1985; Bernini et al., 2006).

A incorporação preferencial de Mn por *R. mangle* e de Fe por *L. racemosa*, também foi verificada em outros manguezais (Lamberti 1969, Lacerda *et al.* 1985, Cuzzuol & Campos 2001; Bernini *et al.*, 2006).

É importante destacar também que a baixa concentração dos metais pesados encontrados nas folhas deve-se ao fato de que as espécies de manguezal são capazes de oxidar suas rizosferas. Isto faz com que a solubilidade de metais como Fe e Mn diminua, enquanto os sulfetos, que são normalmente precipitados nas condições do manguezal, são rapidamente oxidados a sulfato, diminuindo significativamente a toxicidade dessas substâncias e resultando na formação das chamadas "placas-de-ferro" ao redor das raízes (Lacerda et al. 1993, Mendelssohn et al. 1995, Machado et al. 2002, Pi et al. 2011). Em contrapartida, o elemento Mn foi encontrado em maiores concentrações nas folhas, em detrimento dos sedimentos, para as duas espécies, pois este não forma sulfetos estáveis, sendo solúvel nas condições anóxicas do sedimento do manguezal, e, portanto mais biodisponível (Lacerda et al., 1988).

A capacidade de acúmulo de metais variou de acordo com a espécie (Tab. 2). Entretanto foi comum para as duas espécies um Fator de Concentração abaixo de 1,0 para o Al e para os metais pesados: Cu, Zn, Fe. Isto indica que a concentração destes elementos no sedimento foi maior do que nas plantas. Tais resultados estão em consonância com os encontrados por Lacerda et al. (1986). Estes autores observaram que ao longo da costa sudeste brasileira, os fatores de concentração para metais pesados em espécies de manguezal foram inferiores a 1,0. Além disso, foram verificados que os fatores de concentração apresentados por L. racemosa foram maiores que os encontrados para R. mangle, com exceção para o elemento Mn, devido a sua maior concentração nesta última, assim como ocorreu no estuário do rio São Mateus, estudado por Bernini et al. (2006).

Verificada a normalidade dos dados, foram testadas as correlações (P<0,05) entre as concentrações dos elementos nos sedimentos e nas folhas e os parâmetros não conservativos estimados obtendo-se alguns resultados positivos, porém com as devidas diferenças interespecíficas. As correlações para a espécie L. racemosa foram: Zn com o Cu (r=0,62); Al com Na (r=0,56); Na com Zn (r=0,54) e com K (r=0,71). Além disso, verificou-se que o a fração argila nos sedimentos têm influência direta na absorção e conseqüentemente na concentração de Cu nas folhas (r=0,48) (Fig. 3).

Vale ressaltar que, pela disposição do gráfico de escores da ACP (Fig. 3b) é possível notar que as duplicatas de campo (n.1 e n.2, sendo n o número do ponto de coleta) coletadas para a espécie *L*.

racemosa apresentaram, no geral, comportamento bastante semelhante.

Para R. mangle encontrou-se as seguintes correlações: Cu com Zn (r = 0,60), com K (r = 0,54) e com Ca (r = 0,77); Mn com Ca (r = 0,84); e Al com Cu (r = 0,50); além de correlação negativa (r = -0,65) entre o K nas folhas e no sedimento. Em adição foi verificado que alguns parâmetros não conservativos estimados no sedimento estão exercendo controle na absorção de metais pelas plantas, sendo possível citar: o pH controlando os teores de Na nas folhas (r = 0,83); a temperatura os teores de Al (r = 0,65); a salinidade o K (r = 0,80); e a fração granulométrica silte, controlando a absorção de Fe (r = 0,81), Al (r = 0,56) e Cu (r = 0,50). (Fig. 4).

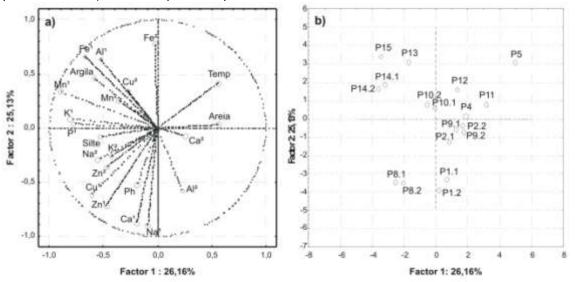


Figura 3 - Análise de Componentes Principais (ACP) entre os metais, fósforo (P) e parâmetros não conservativos avaliados nos sedimentos (¹) e nas folhas de L. racemosa (²) amostradas no estuário do rio Passa Vaca, Salvador, Bahia, Brasil. A - Vetores referentes às concentrações no sedimento e nas folhas. B - Escores dos pontos amostrados em que há presença de L. racemosa. Temp = Temperatura.

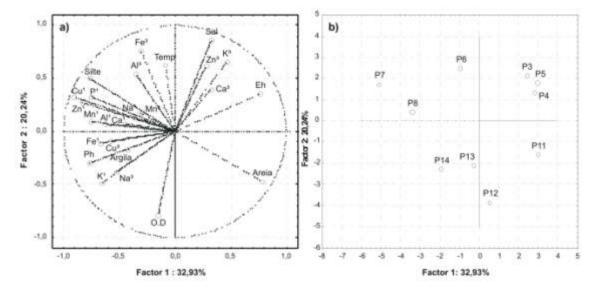


Figura 4 - Análise de Componentes Principais (ACP) entre os metais, fósforo e parâmetros não conservativos avaliados nos sedimentos (¹) e nas folhas de R. mangle (³) amostradas no estuário do rio Passa Vaca, Salvador, Bahia, Brasil. A – Vetores referentes às concentrações no sedimento e nas folhas. B - Escores dos pontos amostrados em que há presença de R. mangle. Sal = Salinidade; Temp = Temperatura.

Os resultados indicam que as concentrações dos elementos químicos e as variáveis ambientais do substrato controlam a absorção de metais pelas plantas. Esta inferência não foi corroborada em outros estudos similares (Lacerda et al. 1986, Bernini et al. 2006).

As correlações observadas nas duas espécies entre o Zn e o Cu podem ser atribuídas ao processo de absorção ativa destes elementos no solo, no qual há competição pelo mesmo sítio carregador entre estes (Malavolta *et al.*, 1997).

Em espécies de manguezal, a concentração do K pode variar de 5 – 60 g Kg⁻¹ (Mello *et al.*, 1985), sendo possível contatar, assim, que os teores encontrados para este elemento (Tab. 2) estão abaixo do limite normal de concentração. Sua correlação com os teores de Na nas folhas de *L. racemosa*, sugere que o Na pode estar substituindo o K, que está com suprimento limitado (Malavolta *et al.*, 1997). Além disso, na espécie *R. mangle* a salinidade do sedimento está influenciando a absorção de K, de forma que o baixo teor deste elemento nas suas folhas deve estar relacionado à baixa salinidade verificada em todo o estuário durante o período estudado (Tab. 1)

Em prejuízo das altas concentrações de Mn nas folhas de *R. mangle* (Tab. 2) o Ca do sedimento apresentou-se correlacionado com este elemento, o que implica que um elemento pode estar inibindo a absorção e transporte do outro, pois estes têm propriedades semelhantes o que favorece esta competição.

Como já demonstrado em muitos outros estudos, verificou-se que as frações granulométricas mais finas do sedimento (silte e argila), determinam não só a maior retenção de metais pesados nos sedimentos, como também a concentração destes nas folhas do manguezal investigado.

Logo, as correlações encontradas para os demais elementos indicam ainda que apesar da formação das placas de ferro e conseqüente retenção de metais nos sedimentos associados à vegetação, os nutrientes absorvidos pelas plantas são controlados por suas concentrações no substrato da área estudada. Ademais, as correlações demonstradas entre variáveis ambientais e estes metais nas folhas corroboram esta inferência, uma vez que as condicionantes do substrato controlaram a disponibilidade dos elementos químicos e a conseqüente absorção destes pelas plantas.

É importante ressaltar também que, de forma geral, para Análise de Componentes Principais (ACP) referente à espécie *L. racemosa* os elementos: Mn, K e P no sedimento tiveram maior peso em relação à Primeira Componente (Fator 1, Fig. 3a), enquanto

que os micronutrientes Cu e Zn apresentaram maior importância em *R. mangle* para a mesma Componente Principal.

Para *L. racemosa* observou-se que: os pontos 8, 14 e 15 estiveram sob maior influência dos elementos químicos Fe, Mn, Al, Cu e Zn no sedimento, enquanto que os pontos 11 e 5 estiveram menos condicionados aos nutrientes determinados nos sedimentos e nas folhas (Fig. 3b). Em consonância, para *R. mangle* os pontos 7 e 8 estão sob maior influência dos micronutrientes do sedimento, em detrimento dos pontos: 3, 4, 5 e 11.

também ressaltar as correlações encontradas entre os parâmetros avaliados nos sedimentos do estuário do rio Passa Vaca. Assim, em detrimento da maior dominância da fração areia em quase todo estuário, foi ainda encontrado correlações entre as frações granulométricas e os metais pesados, sendo possível sugerir que a fração argila está controlando as concentrações de Fe (r = 0,66) e a fração silte as concentrações de Cu (r = 0,60) nos sedimentos. Também, foi observado que a fração silte está controlando as concentrações de fósforo total (r = 0,60) e que este se correlaciona aos metais pesados estudados. Entretanto, não foram encontradas correlações entre os demais componentes da matéria orgânica e granulometria do sedimento.

3.2 Traçadores naturais da Matéria Orgânica

A variação das concentrações de fósforo assimilável, de nitrogênio (N), de Carbono Orgânico Total (COT), da relação carbono/nitrogênio (C/N) e das razões isotópicas de carbono (δ^{13} C) o de nitrogênio (δ^{15} N) podem ser visualizados na Fig. 5.

No estuário do rio Passa Vaca não foram encontradas correlações significativas entre as razões isótopicas avaliadas e entre estas e os demais componentes da matéria orgânica (COT e N) e granulometria do sedimento, embora os teores P tenha apresentado correlações com o N (r=0,63).

A Tab. 3 traz uma comparação dos traçadores naturais no estudo da matéria orgânica (MO) em outros manguezais do Brasil e do mundo a fim de melhor caracterizar a MO no estuário do rio Passa Vaca. Assim, observa-se que os teores de COT e a razão elementar C/N são maiores que os que os observados no estuário e na plataforma adjacente à desembocadura dos rios Mississipi e Amazonas. Estes traçadores são menores somente que os teores máximos determinados o rio São Franscisco (Tab. 3). Com isso, considera-se que o estuário do rio Passa Vaca apresenta quantidades consideráveis de MO nos sedimentos. Os elevados valores da razão C/N indicam altas concentrações de carbono e baixas de nitrogênio (Fig. 5).

Além disso, pode-se verificar que a matéria orgânica depositada no sedimento do estuário do rio Passa Vaca é proveniente de plantas vasculares (como as plantas terrestres). Estas contêm maiores percentagens de carbono e menores percentagens de nitrogênio em conseqüência do desenvolvimento de tecidos em longas cadeias de carbono (como celulose) e relativamente pobres em proteínas (Meyers, 1997). Logo, por estes parâmetros é possível inferir que o carbono orgânico dos sedimentos superficiais do estuário em estudo é proveniente de fonte terrestre e não sofre influência direta do nitrogênio inorgânico trazido por descarga dos esgotos domésticos, presentes na área, pois este

poderia contribuir para o decréscimo da razão C/N (Bordovskiy 1965, Mukuka & Shunula 2006) o que não foi verificado neste estudo. Além disso, houve uma forte correlação entre o COT e o N (r = 0,97) corroborando estas inferências (Fig. 6).

Os valores de δ^{13} C nos sedimentos do rio Passa Vaca encontram-se dentro faixa de valores de razões isotópicas para sedimentos recentes, onde estão inseridos os sedimentos de manguezais, que é de -30 a -10 % (Cifuentes *et al.*, 1996), e bem próximos dos valores encontrados para plantas de mangue (Tab. 3).

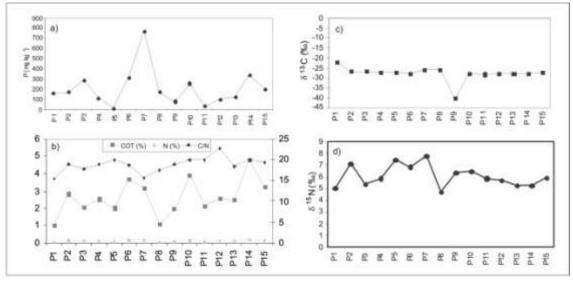


Figura 5 - Variação das concentrações (%) de P, COT, N e razões molares C/N e isotópicas nos sedimentos coletados no estuário do rio Passa Vaca, Salvador, Bahia, Brasil. a) Concentrações de P total; b) COT, N e relação C/N; c) Razão de carbono (δ^{43} C); d) Razão de nitrogênio (δ^{45} N).

Tabela 3 - Comparação de valores médios de carbono orgânico (COT), razão C/N e razões isotópica de carbono (δ^{43} C) e nitrogênio (δ^{45} N) em sedimentos de alguns ambientes estuarinos e de manguezal.

Matriz	COT (%)	C/N (molar)	δ^{13} C (‰)	δ^{15} N (‰)
Sedimentos				
Estuário do rio Amazonas ¹	0,34 a 1,53	5 a 10	-24,1 a -19,7	-
Estuário do rio Mississipe ¹	0,43 a 0,80	5 a 8	-25,8 a -24,1	-
Estuário do rio São Franscisco ²	0,02 a 6,74	11 a 45	-28,2 a -20,3	2 a 8
Manguezais do estuário do rio Paciência ³	-	10,22 a 39,67	-26,73 a -22,30	1,74 a 9,24
Este estudo	1,03 a 4,77	15 a 23	-27,9 a -40,5	4,7 a 7,8

Legenda: 1 Ruttenberg e Goñi (1997); 2 Santos (2007); 3 Mendes Filho (2009).

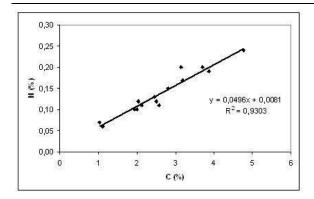


Figura 6- Regressão linear, com equação da reta e o valor de R², entre os teores de N e de C nos sedimentos do estuário do rio Passa Vaca, Salvador, Bahia, Brasil.

Contudo, para os demais pontos amostrados o δ^{13} C teve variação apenas de -28,2 à -21,1 %, correspondendo, assim, à assinatura de plantas superiores de acordo com o referenciado por Gonçalves (2001). Entretanto, no ponto 1 (bem próximo à foz do rio - Fig. 1), considerando que a assinatura de δ^{13} C entre -18‰ e -24 ‰ está relacionada ao fitoplâncton marinho (Fry e Sherr, 1984), é possível sugerir que há contribuição presumível de matéria orgânica marinha adjacente das águas costeiras a este ecossistema de manguezal.

No solo, a composição do ¹⁵N tem sido reportada em uma larga escala de valores que vão desde 5 a 20‰ dependendo do tipo de ecossistema (Florentine, 2007). A variação observada para o sedimento no estuário do presente estudo (4,7 a 7,8 ‰) pode indicar grande influência tanto fluvial como marinha (Santos, 2007).

3.3 Quantificação da matéria orgânica sedimentar

Um entendimento completo da ciclagem da matéria orgânica neste ecossistema estuarino de mangue pode ser adquirido pela avaliação quantitativa da composição de sedimentos terrígenos marinhos e da matéria orgânica sedimentar. Investigações geoquímicas têm historicamente empregado um modelo de mistura de dois membros finais (two-end-members) entre fitoplâncton marinho e detritos isotopicamente esgotados de plantas vasculares para quantificar o componente terrígeno de MO neste ambiente de manguezais (equação 1).

1) %
$$CO_{Terr} = (\delta^{13}C_{amostra} - \delta^{13}C_{marinho}) / (\delta^{13}C_{fluvial} - \delta^{13}C_{marinho})$$

Onde $\delta^{13}C_{amostra}$ é a composição isotópica medida em cada ponto no estuário do rio Passa Vaca, $\delta^{13}C_{marinho}$ é um valor publicado para MOP (Material Orgânico Particulado) marinho perto da foz do rio

Cauvery na Índia, uma vez que não existem dados na região estudada ou próximos nas mesmas situações, e $\delta^{13}C_{\text{fluvial}}$ é a composição média do material em suspensão do mesmo rio (Ramanathan *et al.*, 1993).

Com isto, determinou-se que a fração de MO terrígena é de 31,1% no estuário do rio Passa Vaca. Em zonas estuarinas, o fornecimento de carbono terrígeno pode alcançar 100% em virtude da esmagadora contribuição de detritos isotopicamente esgotados de plantas que utilizam a via fotossintética C₃, que correspondem à vegetação terrestre (Peterson & Fry, 1987).

Entretanto, Ramanathan *et al.* (1993) observaram que os valores dos isótopos estáveis de carbono indicaram tanto a origem marinha como terrestre no estuário do rio Cauvery, diferentemente do observado no rio Passa Vaca, em que os valores do δ^{13} C se aproximaram mais da origem terrestre em quase todos os pontos.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Usando parâmetros como δ^{13} C, δ^{15} N e C / N as fontes e destino da MO e estruturas tróficas do ecossistema estuarino de manguezais têm sido elucidado. A assinatura δ^{13} C e relação C / N dos sedimentos do estuário do rio Passa Vaca explicam que a vegetação da área fornece fração substancial da MO para a acumulação nos sedimentos.

Em adição, confirma-se, que apesar das correlações apresentadas entre os metais e fósforo nas folhas e no substrato, a vegetação de manguezal funciona como uma eficiente barreira biogeoquímica no transporte de metais pesados.

5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Auxílio à Pesquisa de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida à primeira autora. Ao Programa de Pós-graduação em Geoquímica: petróleo e meio ambiente (POSPETRO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e ao Laboratório de Estudos em Petróleo (LEPETRO/ UFBA) pelo apoio científico e financeiro a realização das análises químicas. Ao Laboratório de Física Nuclear (UFBA), em especial à Professora Maria do Rosário Zucchi, pela realização da Análise Elementar.

6. REFERÊNCIAS

Alongi D.M. 2009. *The energetics of mangrove forests*. Springer, London, 216pp.

Almeida, R. A. 2009. A degradação ambiental em áreas de preservação permanente da bacia do rio Passa Vaca (Salvador-BA). *In* Ingá. *Gestão de recursos hídricos*, 3, Ingá, p.: 157-166

- Andrews, J.E., Greenaway, A.M., Dennis, P.F., 1998. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbor, Jamaica. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 46:743-756.
- APHA. American Public Health Association. American Water Works Association. Water Environment Federation. 1995. Standard Methods for the examination of water and wastewater 19
- Aspila, K. I.; Agemian, H.; Chau, A. S. Y. 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 101: 187-197.
- Astm. American Society for Testing and Materials. 1992. Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments, 11 (02).
- Barrêdo, J. F.; Costa, M. L; Progene, M. Do P. S. 2008. Efeitos das variações sazonais do clima tropical úmido sobre as águas e sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará. Acta Amazônica, 38 (3): 473-482.
- Bauer, J. E., Druffel, E.R.M., Wolgast, D.M, Griffin, S. 2002. Temporal and regional variability in sources and cycling of DOC and POC in the northwest Atlantic continental shelf and slope, Deep-Sea Research. Part 2. Topical Studies in Oceanography 49 (20): 4387–4419.
- Bernini, E.; Silva, M. A. B. da; Carmo, T. M. S. do e Cuzzuol, G. R. F. 2006. 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 (4): 689-699.
- Bordovskiy, O. K. 1965. Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Marine Geology*, 3:33-82.
- Bouillon, S., Connolly, R.M., Lee, S.Y., 2008. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: recent insights from stable isotope studies. *Journal of Sea Research*, 59: 44–58.
- Caetano, C. 2003. Manguezal do Rio Passa-Vaca: uma proposta de política pública em Salvador-BA. Edição do autor, Salvador, 144pp.
- CETESB. 2001. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. SãoPaulo
- Cifuentes, L. A., Coffin, R. B.; Solorzano, L., Candenas, W., Espinoza, J., Twilley, R. R. 1996. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 43: 781 – 800.
- Cloern, J.E., Canuel, E.A., Harris, D., 2002. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography*, 47: 713–729.
- Cole, M.L., Valiela, I., Kroeger, K.D., Tomasky, G.L., Cebrian, J., Wigand, C., McKinney, R.A., Grady, S.P., da Silva, M.H.C., 2004. Assessment of a d15N isotopic method to indicate anthropogenic eutrophication in aquatic ecosystems. *Journal* of Environmental Quality, 33: 124–132.
- Costa, A. B. 2006. Caracterizacão molecular e isotópica de material orgânico em sedimentos da Baía de Todos os Santos-BA. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 127p.
- Cuzzuol, G. R. F. & Campos, A. 2001. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do Rio Mucuri, Bahia, Brasil. *Revta brasileira de Botânica*, 24 (2): 227-234.

- Dittmar, T., Hertkorn, N., Kattner, G., Lara, R.J., 2006. Mangroves, a major source of dissolved matter sources to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 20 GB1012.
- Dittmar, T., Lara, R.J., 2001. Do mangroves rather than rivers provide nutrients to coastal environments south of the Amazon River: Evidence from long-term flux measurements. Marine Ecology Progress Series, 213: 67–77.
- Fitter, A.H. & Hay, R.K.M. 1987. Environmental physiology of plants. Academic Press, Oxford. 423pp.
- Florentine, C. 2007. Stable isotope analysis of sedimentary organic matter from bioluminescent Bays in Vieques, Puerto Rico, suggest a link between mangrove decay and bioluminescence. *In: 20th Annual Keck Symposium*, p. 143. Disponível em: http://keck.wooster.edu/publications. Acessado em: 13 de jul de 2011.
- Fredriksen, S., 2003. Food web studies in a Norwegian kelp forest based on stable isotope (δ^{13} C and δ^{15} N) analysis. *Marine Ecology Progress Series*, 260: 71–81.
- Fry, B., Sherr, E.B., 1984. δ13C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contributions in Marine Science*, 27: 13–47.
- Gonçalves, F.T.T., 2001. Controles Limnológicos sobre a Formação de rochas geradoras de petróleo lacustres: o exemplo da bacia de Camamu, Nordeste do Brasil. São Paulo, UNESP, *Geociências*, 20(1):5-23.
- Jennerjahn, T.C., Ittekkot, V., 2002. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. *Naturwissenschaften*, 89: 23– 30.
- Kathiresan K, Bingham BL. 2001. Biology of mangroves and mangrove ecosystems. *Advances In Marine Biology*, 40: 81-251
- Kristensen, E., Bouillon, S., Dittmar, T., Cyrll. M. 2008. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. *Aquatic Botany*, 89 (2): 201-219.
- Kwak, T.J., Zedler, J.B., 1997. Food web analysis of southern California coastal wetlands using multiple stable isotopes. *Oecologia*, 110 (2): 262–277.
- Lacerda, L.D., Rezende, C.E., José, D.V., Wasserman, J.C. & Francisco, M.C. 1985. Mineral concentration in leaves of mangrove trees. *Biotropica*, 17:260-262.
- Lacerda, L.D., Rezende, C.E., José, D.V., Francisco, M.C. 1986. Metallic composition of leaves from the Southeastern Brazilian coast. Revista Brasileira de Biologia, 46:395-399.
- Lacerda, L.D., Martinelli, L.A., Rezende, C.E., Mozetto, A.A., Ovalle, A.R.C., Victoria, R.L., Silva, C.A.R., Nogueira, F.B. 1988. The fate of trace metals in supended matter in a mangrove creek during a tidal cicle. Science Total Environment 75:249-259.
- Lacerda, L.D.; Carvalho, C.E.V.; Tanizaki, K.F.; Ovalle, A.R.C. & Rezende, C.E. 1993. The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rizospheres. *Biotropica*, 25:252-257.
- Lacerda, L. D. 2007. Biogeoquímica de contaminantes no antropoceno. *Oecol. Bras.*, 11 (2): 297-301..
- Lamberti, A. 1969. Contribuição ao conhecimento da ecologia das plantas do manguezal de Itanhém. *Boletim de Botânica*. 137 (23): 127pp.
- Larcher, W. 2000. Ecofisiologia vegetal. Rima, São Carlos, 531pp.

- Lepoint, G., Fre'de' rich, B., Gobert, S., Parmentier, E., 2008. Isotopic ratios and elemental contents as indicators of seagrass C processing and sewage influence in a tropical macrotidal ecosystem (Madagascar, Mozambique Channel). Scientia Marina, 72 (1): 109–117.
- Loh, P.S., Reeves, A.D., Harvey, S.M., Overnell, J., Miller, A.E.J. 2008. The fate of terrestrial organic matter in two Scottish sea lochs. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 76: 566–579.
- Machado, W.; Moscatelli, M.; Rezende, L. G. & Lacerda L. D. 2002.Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environmental Pollution*, 120: 455-461.
- Malavolta, E.; Vitti, G.C., Oliveira, S.A. de. 1997. *Avaliação nutricional das plantas: princípios e aplicações*. 2ª Edição. Potafos, Piracicaba, SP, 319pp.
- McCallister, S.L., Bauer, J.E., Cherrier, J.E., Ducklow, H.W., 2004. Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: a multi-isotope (δ^{14} C, δ^{13} C, and δ^{15} N) approach. *Limnology and Oceanography*, 49 (5): 1687–1702.
- Mello, F. de A.F de; Brasil Sobrinho, M. de O.C. do, Arzolla, S. 1985. Fertilidade do solo. 3ª Edição. Editora Nobel, São Paulo, 400pp.
- Mendelssohn, I.A.; Kleiss, B.A., Wakeley, J.S., 1995. Factors controlling the formation of oxidized root channels—a review. Wetlands. 15: 37–46.
- Mendes Filho, N. E. 2009. Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaíba Paço do Lumiar (MA). Tese de Doutorado, Instuto de Química, Universidade Federal da Paraíba. 186p
- Meyers, P. A. 1997 Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27: 213-250.
- Mutchler, T., Dunton, K.H., Townsend-Small, A., Fredriksen, S., Rasser, M.K. 2007. Isotopic and elemental indicators of nutrient sources and status of coastal habitats in the Caribbean Sea, Yucatan Peninsula, Mexico. Estuarine Coastal and Shelf Sciences, 74: 449–457.
- Muzuka, A. N.N, Shunula, J. P. 2006. Stable isotope compositions of organic carbon and nitrogen of two mangrove stands along the Tanzanian coastal zone. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 66: 447-458
- NOAA.1999. Screening Quick Reference Tables. *National Oceanic And Atmospheric Administration*. USA, Seattle.
- Neto, A. (2000) Estudo geoquímico em sedimentos do trecho Oceano Atlântico de Salvador (BA) ao Cabo de São Tomé (RJ). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
- Perterson, B. j. & Fry, B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Ann. Rev. Ecol. Syst*, 18:293-320.

- Pi, N.; Tam, N.F.Y., Wong, M.H. 2011. Formation of iron plaque on mangrove roots receiving wastewater and its role in immobilization of wastewater-borne pollutants. *Marine Pollution Bulletin*. 1:1-10.
- Ramanatiian, A. L., Vaithiyanathan, P., Subramanian, P., Das, B, K. 1993. Geochemistry of the Cauvery Estuary, East Coast of Índia. Estuaries, 16 (3A): 459-474.
- Rodrigues, K. M. R. 2005. Estudos Biogeoquímicos Utilizando Folhas do Gênero Avicennia como Indicadora de Impactos Ambientais na Região Petrolífera de São Francisco do Conde Bahia. Tese de Mestrado. Instituto de Geociências , Universidade Federal da Bahia. 168p.
- Ruttemberg, K. C. & Goñi, M. A. 1997. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and _13Coc in arctic, temperate and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Mar. Geol.*, 139:123-145.
- Santos, E. S. 2007. Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco. Niterói, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, UFF, Tese de doutorado, 180p
- Savage, C., 2005. Tracing the influence of sewage nitrogen in a coastal ecosystem using stable nitrogen isotopes. *Ambio*, 34 (2): 145–150.
- Schaeffer-Novelli, Y. e Citrón-Molero, G. 1986. *Guia para estudos em áreas de manguezal, estrutura, função e flora*. Caribbean Ecological Research, São Paulo. 150p.
- Schaeffer-Novelli, Y. 1995. *Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar*. Caribbean Ecological Research, São Paulo, 64pp.
- Semenssato-Jr, D. L.; Araújo, G, C, L; Funo, R, H, F; Sata-Cruz, J; Dias-Brito, D. 2007. Metais e Não-Metais em Sedimentos de um Manguezal Não-Poluído, Ilha do Cardoso, Cananéia (SP). Revista Pesquisas em Geociências, 34 (2): 25-31.
- Siqueira, G. W.; Lima, W. N. de; Mendes, A. S.; Aprile, F. M.; Braga, E. de S.e Mahiques, M. M. de. 2004. Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio no sedimento de fundo do sistema estuarino de Santos. Geochim. Brasil., 18 (1): 54-63.
- Torres, A.P.& Almeida, R.A. 2008. Esboço sócio-ambiental da bacia hidrográfica do rio Passa Vaca, SSA-BA. *Geotextos*, 4: 37-51
- Tremblay, L.B., Dittmar, T., Marshall, A.G., Cooper,W.J., Cooper,W.T., 2007. Molecular characterization of dissolved organic matter in a North Brazilian mangrove porewater and mangrove-fringed estuaries by ultrahigh resolution Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry and excitation/emission spectroscopy. *Marine Chemistry*, 105: 15–29.
- Vieira, B. P; Dias, D; Hanazaki, N. 2011. Homogeneidade de Encalhe de Resíduos Sólidos em um Manguezal da Ilha de Santa Catarina, Brasil. Revista da Gestão Costeira Integrada, 11(1):21-30.
- Waisel, Y. 1972. *Biology of halophytes*. Academic Press, New York, 395pp.