**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Caracterização das substâncias húmicas extraídas do solo do manguezal de
Pai Matos (Cananéia, SP, BR) e de marismas da Espanha (Galícia e Valência)**

Fernando Perobelli Ferreira

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2008**

Fernando Perobelli Ferreira
Engenheiro Agrônomo

**Caracterização das substâncias húmicas extraídas do solo do manguezal de Pai Matos
(Cananéia, SP, BR) e de marismas da Espanha (Galícia e Valência)**

Orientador:
Prof. Dr. **PABLO VIDAL-TORRADO**

Tese apresentada para a obtenção do título de doutor em
Agronomia: Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2008**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Ferreira, Fernando Perobelli

Característica das substâncias húmicas extraídas do solo do manguezal de Pai Matos (Cananéia, SP, BR) e de marismas da Espanha (Galícia e Valência) / Fernando Perobelli Ferreira. - - Piracicaba, 2008.
125 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2008.
Bibliografia.

1. Ecossistemas de mangue 2. Espectroscopia infravermelho 3. Húmus
4. Matéria orgânica do solo 5. Pirólise 6. Ressonância paramagnética eletrônica
7. Solos I. Título

CDD 631.417
F383c

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

À Rosane

Pelo amor, carinho, dedicação e paciência

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado saúde e forças para enfrentar e superar as dificuldades encontradas durante a realização deste curso.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP – através do Dep. de Ciência do Solo pela oportunidade e apoio na realização deste estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior – CAPES – pela bolsa concedida no país e pela bolsa de doutorado no exterior concedida através do convênio CAPES MECD 054/03 firmado entre a ESALQ/USP e a Universidade de Santiago de Compostela – USC.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pelo financiamento ao projeto: Matéria orgânica do solo de ambientes costeiros do Estado de São Paulo: Restinga e Manguezal, processo nº 04/024773.

Ao Instituto Oceanográfico (IO) da USP, pela infra-estrutura cedida (Base do IO em Cananéia, SP) para a realização das amostragens em Cananéia.

À Universidade de Santiago de Compostela – USC através do Dep. de Edafologia e Química Agrícola do curso de Biologia, pela infra-estrutura e apoio na realização das atividades laboratoriais na Espanha.

À Universidade de Valência – UV através Dep. de Edafologia do curso de Farmácia, pela infra-estrutura e apoio nas extrações das substâncias húmicas dos solos das marismas.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária, pela infra-estrutura e apoio na realização das análises espectroscópicas.

Ao prof. Dr. Pablo Vidal-Torrado, pela oportunidade, orientação, amizade e, principalmente, por acreditar e transmitir entusiasmo às pessoas que o rodeiam.

Aos profs. Drs. Felipe Macías e Xosé Luiz Otero Perez do departamento de Edafologia e Química Agrícola da USC, Santiago de Compostela – Espanha, pela oportunidade de estágio no exterior e ao prof. Dr. Rafael Boluda da Universidade de Valência (UV), por gentilmente receber-me Valência.

Aos profs. Drs. Ladislau Martin-Neto, Débora M. B. P. Milori e ao Dr. Marcelo L. Simões da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária de São Carlos, pelo auxílio na realização e interpretação dos dados espectroscópicos; e ao prof. Dr. Peter Buurman do grupo Ciência do

Sistema Terra da Universidade de Wageningen – Holanda, pelo auxílio na realização e interpretação dos dados de pirólise.

Aos professores Drs. Antonio Carlos de Azevedo, Álvaro Pires, Carlos C. Cerri, Carlos E. Cerri, Célia Regina, Luis F. Alleoni, Marcio Lambais e Miguel Cooper do Dep. de Ciência do solo da ESALQ/USP e a professora Dra. Yara Schaeffer-Novelli do IO/USP, pela amizade, apoio e conhecimento transmitidos.

Aos funcionários de Dep. de Ciência do solo, em especial ao Dorival pelo auxílio nas atividades de campo e aos funcionários da Base do IO – USP em Cananéia, SP, pelo apoio durante a amostragem no manguezal.

Aos colegas e amigos da ESALQ/USP: Adilson, Carlos Eduardo, Carol, Dilmar, Felipe, Flávio, Gabriel, Gean, Gilberto, Ingrid, Josian³, Márcia, Maurício, Valdomiro, Vanda, Tiago e Raphael, pelo companheirismo, convívio e amizade.

Aos amigos Ana Belen, Beatriz, Carmen, Catuxa, David, Eládio, Esther, José Ramón, Lino, María del Carmen (Maca), María Santiso, Marta, Natividad, Roberto, Sarah e Zuriñe, pelo convívio e amizade durante minha estada na Espanha.

Aos amigos Marciano, Gisele e Pedrinho, pela amizade e por gentilmente oferecerem seu apoio durante minha estada em São Carlos.

Finalmente, a todas aquelas pessoas as quais por ventura não mencionei aqui, mas que de alguma forma contribuíram com este estudo. Com certeza não foi intencional.

OBRIGADO A TODOS!

“Só triunfa no mundo quem se levanta e procura as circunstâncias – ou as cria quando não as encontra”

(George Bernard Shaw)

SUMÁRIO

RESUMO	13
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO.....	17
Referências	21
2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR, RPE E FTIR DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DO SOLO DO MANGUEZAL DE PAI MATOS, LITORAL SUL DO ESTADO DE SÃO PAULO (BR)	29
Resumo	29
Abstract.....	30
2.1 Introdução.....	31
2.2 Desenvolvimento	33
2.2.1 Material e métodos	33
2.2.1.1 Área de estudo	33
2.2.1.2 Amostragem	34
2.2.1.3 Caracterização geral do solo.....	35
2.2.1.4 Extração, purificação e determinação do teor de cinzas dos ácidos húmicos (AHs)	35
2.2.1.5 Caracterização dos AHs	36
2.2.1.5.1 Composição elementar dos AHs	36
2.2.1.5.2 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	36
2.2.1.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
2.2.2 Resultados e discussão	37
2.2.2.1 COT, NT e relação C/N do solo	37
2.2.2.2 pH, Eh, e ST do solo.....	41
2.2.2.3 Composição elementar do AHs	43
2.2.2.4 RPE	46
2.2.2.5 FTIR	49
2.3 Conclusões.....	52
Referências	53
3 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR, RPE E FTIR DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DO SOLO DE MARISMAS ESPANHOLAS (Galícia e Valência).....	63

Resumo	63
Abstract	64
3.1 Introdução	64
3.2 Desenvolvimento	67
3.2.1 Material e métodos.....	67
3.2.1.1 Área de estudo.....	67
3.2.1.2 Amostragem.....	68
3.2.1.3 Caracterização geral do solo	69
3.2.1.4 Extração, purificação e determinação do teor de cinzas dos ácidos húmicos (AHs).....	69
3.2.1.5 Caracterização dos AHs	70
3.2.1.5.1 Composição elementar.....	70
3.2.1.5.2 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE):	70
3.2.1.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	70
3.2.2 Resultados e discussão	70
3.2.2.1 pH e Eh do solo.....	70
3.2.2.2 CT, NT, CaCO ₃ , relação C/N e ST do solo.....	73
3.2.2.3 Composição elementar dos AHs	75
3.2.2.4 RPE	78
3.2.2.5 FTIR.....	80
3.3 Conclusões	83
Referências.....	84
4 PIRÓLISE-CROMATOGRAFIA GASOSA/ESPECTOMETRIA DE MASSAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EXTRAÍDAS DO MANGUEZAL DE PAI MATOS (SP – BR) E DE MARISMAS DA ESPANHA (GALÍCIA E VALÊNCIA).....	91
Resumo	91
Abstract	91
4.1 Introdução	92
4.2 Desenvolvimento	94
4.2.1 Material e métodos.....	94
4.2.1.1 Áreas de estudo	94
4.2.1.2 Amostragem e caracterização geral dos solos.....	94

4.2.1.3 Extração da MOS com NaOH	96
4.2.1.4 Pi-CG/EM.....	96
4.2.1.5 Análise dos dados	97
4.2.2 Resultados e discussão	102
4.2.2.1 Composição química geral das amostras.....	102
4.2.2.2 Análise fatorial	110
4.2.2.2.1 Cargas fatoriais.....	110
4.2.2.2.2 Escores fatoriais.....	114
4.3 Conclusões.....	118
Referências	119

RESUMO

Caracterização das substâncias húmicas extraídas do solo do manguezal de Pai Matos (Cananéia, SP, BR) e de marismas da Espanha (Galícia e Valência)

Os objetivos deste estudo foram: 1) avaliar por meio da análise elementar (C, N, H, S, O), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) às características dos ácidos húmicos (AHs) extraídos do solo do manguezal de Pai Matos (Cananéia-SP-BR) sob diferentes tipos de vegetação (*Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa*, *Spartina alterniflora*) e condições de redução, bem como às características dos AHs extraídos do solo de marismas espanholas também sob diferentes tipos de vegetação (Galícia: *Spartina maritima*, *Juncus maritimus* e *Phragmites australis*; Valência: *Phragmites australis* e *Scirpus maritimus*) e condições de redução; e 2) avaliar por meio da Pirólise-associada à cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Pi-CG/EM) às características da matéria orgânica (MO) extraída do solo destes ecossistemas sob os mesmos tipos de vegetação e condições e redução. O carbono orgânico total, o nitrogênio total, o enxofre total e os valores de Eh e pH dos solos estudados também foram analisados. Os resultados mostraram que o ambiente predominantemente redutor dos solos estudados ocasionou uma maior incorporação de N e S e uma menor concentração de radicais livres semiquinona (CRLS) em relação aos AHs derivados de solos de ecossistemas terrestres, sugerindo desta forma, a presença de uma matéria orgânica (MO) menos humificada no solo das áreas de estudo; entretanto, somente os AHs extraídos do solo do manguezal apresentaram uma maior razão atômica H/C e O/C em relação aos AHs derivados de solos terrestres. A CRLS também foi maior nos AHs das camadas subsuperficiais dos solos estudados, sugerindo que o ambiente mais anóxico ocasionou um maior grau de humificação da MOS destas camadas, entretanto, como os manguezais e as marismas são ambientes de sedimentação, a contribuição de uma matéria orgânica mais humificada de origem terrestre previamente depositada nas áreas de estudo também pode ter ocasionado este resultado. Entre as diferentes vegetações estudadas, foi observada uma maior relação C/N e CRLS dos AHs extraídos do solo sob *Rhizophora* e *Avicennia* (manguezal) e uma maior relação C/N dos AHs extraídos do solo da marisma de Valência-ES, sugerindo uma maior recalcitrância da MOS sob estas vegetações. Os espectros de FTIR não permitiram verificar variações significativas na composição química e estrutural dos AHs obtidos dos solos sob as diferentes vegetações e condições de redução; entretanto, observou-se através da Pi-CG/EM uma maior concentração de compostos lignificados na MO extraída do solo sob *Avicennia* e *Rhizophora* (manguezal) e da marisma de Valência-ES, também sugerindo uma maior recalcitrância e menor humificação da MOS destas áreas de estudo. Além disso, observou-se que a maior decomposição da MOS ocasionou o decréscimo no conteúdo de lignina com o acréscimo relativo de compostos alifáticos; o acréscimo dos compostos alifáticos de cadeia curta em detrimento ao acúmulo dos de cadeia longa; a perda da dominância dos alcanos/alquenos de cadeias ímpares em relação aos de cadeias pares; e o acréscimo de compostos orgânicos de origem microbiana nos solos estudados.

Palavras-chave: Solos de mangue; Solos de marisma; Matéria orgânica do solo; Substâncias húmicas; Métodos químicos e espectroscópicos; Pi-CG/EM

ABSTRACT

Characterization of the humic substances extracted from the soil of the Pai Matos mangrove forest (Cananéia, SP, BR) and Spanish salt marshes (Galicia and Valencia)

The goals of this study were: 1) evaluate by elemental analysis (C, N, H, S, O), Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) the characteristics of the humic acids (HA) extracted from the soil of Pai Matos mangrove forest (Cananéia, SP, BR) under different vegetation types (*Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa*, *Spartina alterniflora*) and soil reduction conditions, as well as the HA extracted from Spanish salt marsh soils (Galicia and Valência) under different vegetation types (Galicia: *Spartina maritima*, *Juncus maritimus*, and *Phragmites australis*; Valencia: *Phragmites australis* e *Scirpus maritimus*) and soil reduction conditions; and 2) evaluate by Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) technique the characteristics of the SOM extracted from the these study areas under the same vegetation types and reduction condition. The total organic carbon, the total nitrogen, the total sulfur, and the soil pH and Eh in the field also were analyzed. The results showed that the predominantly anoxic soil condition caused the higher N and S content in the HA of both study areas than the HA derived from terrestrial soils and marine environments, and that the studied HA also showed a lower semiquinone-type free radical (SFR) content than terrestrial soils, thus suggesting a lower humification degree of the SOM derived from the study areas; however, only the HA derived from de mangrove forest soil showed a higher H/C and O/C atomic ratio than the HA derived from the terrestrial soils and marine environments. In addition, the SFR content also was lower in the surface soil layers, suggesting the input of a fresh and labile plant-derived organic matter as responsible by the lower humification degree of the SOM derived from these layers; however, as mangroves and salt marshes are sedimentation environments, it is likely that besides the more anoxic soil condition, a more humified organic matter (OM) derived from terrestrial soils also may cause the highest SFR content observed in the subsurface soil layers. Among the different vegetation types, also was observed a higher C/N ratio of the soil and HA derived from Valencian salt marsh, as well as both a higher C/N ratio and SFR content in the HA extracted from the soil under *Rhizophora* and *Avicennia* (mangrove), suggesting a more recalcitrant SOM in these sites. The FTIR spectras did not show significant variation among vegetation types and soil depths, and finally, by the Py-GC/MS technique was observed that the OM derived from the Valencian salt marsh soils and from the soil under *Avicennia* and *Rhizophora* (mangrove) showed a more recalcitrant SOM (higher lignin content) than the SOM derived from the soil under the other vegetation types studied. In addition, it was also observed that the SOM decomposition caused a decrease in lignin contents and a relative increase in aliphatics; an increase in short-chain aliphatics at the expense of longer ones; a loss of odd-over-even dominance in the *n*-alkanes and *n*-alkenes; and an increase in microbial products in the studied soils.

Keywords: Mangrove soils; Salt marsh soils; Soil organic matter; Humic substances; Chemical and spectroscopic techniques; Py-GC/MS

1 INTRODUÇÃO

Manguezais e marismas são ecossistemas de transição entre a terra firme e o mar que povoam as zonas úmidas costeiras com clima variando de tropical (manguezais) a temperado ou frio (marismas) (LACERDA, 2001; LONG; MASON, 1983) e que apresentam como característica principal, à alta produtividade primária (biomassa) por parte de sua vegetação (GOLLEY; ODUM; WILSON, 1962; LONG; MASON, 1983; TAM et al., 1998; ALONGI et al., 2001).

Outra característica desses ecossistemas é a sua inundação periódica pelas marés, a qual faz com que seus solos sejam predominantemente anóxicos e conhecidos por conterem altos teores de matéria orgânica (MO), com um seqüestro mínimo estimado de $0,572 \text{ Mg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (CHMURA et al., 2003; ALLEN, 2000; FERREIRA et al., 2007b), transformando-os em importantes componentes do ciclo global do carbono.

Além disso, várias são as funções desses ecossistemas no ambiente, dentre as quais se destacam as de: **a)** servir como proteção da linha da costa evitando a erosão e o assoreamento dos corpos d'água adjacentes, além de proteger contra tempestades e ser área de abrigo, reprodução e desenvolvimento de espécies estuarinas, límnicas, terrestres e aves migratórias (FAO, 2007; LONG; MASON, 1983); **b)** ser fonte de matéria orgânica particulada e dissolvida para as águas costeiras adjacentes, constituindo a base da cadeia trófica de espécies de importância econômica e ou ecológica (ALONGI et al., 1990; HEMMINGA et al., 1994; ALONGI et al., 2001); **c)** ser um absorvente e imobilizador de produtos químicos de origem antropogênica, ou seja, ser filtro de poluentes (metais pesados, por exemplo) bem como de sedimentos (OLIVEIRA et al., 2007; OTERO; HUERTA-DIAZ; MACÍAS, 2000); **d)** ser fonte de proteínas e produtos diversos associados à subsistência de comunidades tradicionais que vivem em áreas vizinhas (FAO, 2007); e **e)** ser local de recreação e lazer, associado ao seu forte apelo paisagístico e alto valor cênico (COELHO JR.; SCHAEFFER-NOVELLI, 2005).

Devido a sua importância ambiental, várias são as áreas do conhecimento que se interessam pelos ecossistemas manguezais e marismas (biologia, oceanologia, geologia, etc.), entretanto, poucos estudos realizados sobre os seus solos ainda são encontrados, principalmente os estudos envolvendo a sua matéria orgânica (MO). A maioria dos estudos realizados nestas áreas estão relacionados somente à produção/exportação/decomposição da MO derivada de sua vegetação

(ALONGI et al., 2001; SOARES; SCHAEFFER-NOVELLI, 2005; DITTMAR et al., 2006), existindo poucos estudos relacionados as suas características/composição (GIOVANELLA et al., 2004; SIERRA et al., 2005; ALBERTS et al., 1988, FILIP; ALBERTS, 1994; ALBERTTS; TAKÁCS, 1999, MENDONÇA; ARMANDO; SANTOS, 2004; OTERO et al., 2007; SANTIN et al., 2008), limitando o entendimento de sua dinâmica nestes ecossistemas.

A matéria orgânica do solo (MOS) engloba todos os componentes orgânicos do solo (serapilheira, fração leve, biomassa microbiana, material orgânico solúvel em água e o material orgânico estabilizado – húmus), enquanto que as substâncias húmicas (SHs) por sua vez, representam a maior fração (*pool*) da MOS, sendo amplamente estudadas nos mais diversos ecossistemas da Terra (rios, lagos, oceanos, solos terrestres), pois são tanto fonte de informação ambiental quanto componentes físico-quimicamente ativos no meio a qual estão inseridas (ALMEDROS, 2007).

Segundo Mayer (1985), e MO e as SHs do solo de ecossistemas estuarinos desempenham funções similares às desempenhadas em solos de ecossistemas terrestres, destacando-se entre elas as de: **i)** prover energia metabólica aos processos biogeoquímicos que ocorrem em seus solos (VAN BREEMEN; BUURMAN, 2002); **ii)** atuarem como aceptores de elétrons, facilitando a redução de oxi-hidróxidos de Fe e Mn em seus solos anóxicos (LOVLEY et al., 1996); **iii)** complexar metais pesados reduzindo sua toxicidade para os organismos terrestres e aquáticos (FILIP et al., 1988); e **iv)** reter cátions, influenciando o desenvolvimento de sua vegetação (AIKEN et al., 1985).

Assim, o melhor entendimento de suas características e funcionalidades nestes ecossistemas, passa a ser muito importante à compreensão dos processos envolvidos na retenção de nutrientes, complexação, redução, mobilização e imobilização de poluentes de origem antropogênica, bem como ao melhor entendimento da dinâmica e do ciclo do carbono em seus solos (STEVENSON, 1994; ALMENDROS, 2007).

Vários métodos químicos, físicos e espectroscópicos têm sido aplicados na caracterização da MOS e/ou das SHs. Desses métodos, a análise elementar (C, N, H, S, O) e os métodos espectroscópicos, tais como a Ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN de C^{13}), a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e a Espectroscopia de Fluorescência e Ultravioleta-visível têm recebido grande atenção, pois quando utilizadas em conjunto facilitam o estudo e o entendimento

da composição química e estrutura das SHs (RICE; MACCARTHY; 1991; PICCOLO, 2001; SUTTON; SPOSITO, 2005; KELLEHER; SIMPSON, 2006), bem como os processos envolvidos em sua formação e dinâmica nos mais diversos tipos de ecossistemas (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004; GIOVANELA et al., 2004; ROSA et al., 2005; SIERRA et al., 2005; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2006; MILORI et al., 2006; SAAB; MARTIN-NETO, 2007).

Ultimamente, a pirólise associada à cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Pi-CG/EM) também tem sido muito utilizada no estudo tanto da MOS quanto de suas SHs (SAIZ-JIMENEZ; DE LEEUW, 1986; SCHULTEN; SCHNITZER, 1997; LEINWBER; SCHULTEN, 1999), pois permite seu maior detalhamento químico, permitindo distinguir por exemplo, a contribuição de compostos derivados diretamente das plantas e de microorganismos (ALCÂNTARA et al., 2004; BUURMAN et al., 2006; BUURMAN; PETERSE; MARTINS, 2007; BUURMAN et al., 2007), complementando assim, as informações obtidas pelas demais técnicas químicas e espectroscópicas citadas anteriormente (STEVENSON, 1994).

Em solos de ecossistemas terrestres, diversos estudos utilizando estas técnicas têm demonstrado que a composição e a dinâmica das SHs estão diretamente relacionadas à vegetação e as condições edafoclimáticas locais (KROSSHAVN; SOUTHON; STEINES, 1992; MARTIN-NETO; ROSSEL; SPOSITO, 1998; NIEROP; BUURMAN; DE LEEUW, 1999; SAAB; MARTIN-NETO, 2007).

Em relação à vegetação, os manguezais americanos apresentam 11 espécies arbóreas típicas, sendo os gêneros *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia* os dominantes, enquanto que as marismas apresentam uma vegetação herbácea e arbustiva, onde a gramínea do gênero *Spartina* é espécie mais comum (LACERDA, 2001; LONG; MASON, 1983). No entanto, mesmo sendo típica de marismas, a *Spartina* também ocorre em manguezais como a planta pioneira nas franjas dos bosques (LACERDA, 2001), enquanto que outras espécies vegetais também de porte herbáceo como o *Juncus maritimus*, a *Phragmites australis*, e o *Scirpus maritimus* também são típicas de marismas (ALLEN, 2000), principalmente as européias.

Desta forma, devido à ocorrência de diversos tipos de vegetação nessas áreas, é possível que essas incorporem ao solo desses ecossistemas diferentes compostos orgânicos, ocasionando variações na composição da MOS e das SHs alterando, conseqüentemente, sua dinâmica nesses ambientes (LACERDA; ITTEKKOT; PATCHINEELAM, 1995; MENDONÇA; ARMANDO; SANTOS, 2004).

Além disso, vários estudos também têm demonstrado que as espécies vegetais típicas destes ecossistemas, ao mesmo tempo em que são responsáveis pela grande adição de biomassa, também ocasionam alterações nas condições físico-químicas de seus solos para se defender do efeito tóxico de substâncias produzidas pelo ambiente redutor (Fe^{+2} ; Mn^{+2} ; S^{-2} e HS^{-1} ; FERREIRA et al., 2007a; FERREIRA et al., 2007c; SOUZA JR et al., 2008; OTERO et al., 2008).

Neste caso, as plantas oxidam a sua rizosfera transportando o O_2 captado em sua parte aérea até suas raízes e outras vias de decomposição da MOS, além da anóxica ($\text{Eh} < 100 \text{ mV}$), como por exemplo a subóxica ($100 \text{ mV} < \text{Eh} < 300 \text{ mV}$) e a óxica ($\text{Eh} > 100$), também passam a ocorrer em seus solos, podendo ocasionar alterações nas características e na composição das SHs produzidas nestes ecossistemas (SANCHEZ; OTERO; IZCO, 1998; OTERO; MACIAS, 2002; OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007a).

Diante do exposto, propôs-se este trabalho com o objetivo de contribuir para o conhecimento das características e da composição das SHs derivadas dos diferentes tipos de vegetação, sob as condições de solo encontradas nos ecossistemas manguezal e marismas, para melhor entender sua dinâmica nestes ecossistemas tão típicos das zonas costeiras.

A presente tese está apresentada em três capítulos além do introdutório (primeiro). No capítulo subsequente (segundo), é apresentado um estudo que avalia as características dos AHs extraídos do solo do manguezal de Pai Matos, localizado em Cananéia, litoral sul do Estado de São Paulo, sob diferentes tipos de vegetação (*Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Spartina alterniflora*) e condições de redução do solo por meio da análise elementar, RPE e FTIR; no capítulo terceiro, é apresentado um estudo similar ao apresentado no capítulo segundo, entretanto, avaliando as características dos AHs extraídos do solo de marismas espanholas das regiões da Galícia e Valência sob *Spartina maritima*, *Juncus Maritimus*, *Phragmites australis* (Galícia, ES) e *Phragmites australis* e *Scirpus maritimus* (Valência, ES); finalmente, no 4º capítulo é apresentado um estudo comparativo das características da matéria orgânica extraída dos solos do manguezal e marismas, mas por meio da técnica da Pi-CG/EM.

Referências

AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MACCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment and water**. New York: John Wiley, 1985. 692 p.

ALBERTS, J.J.; TAKÁCS, M. Importance of humic substances for carbon and nitrogen transport into southeastern United States estuaries. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 30, p. 385-395, 1999.

ALBERTS, J.J.; FILIP, Z.; PRICE, M.T.; WILLIAMS, D.J. Elemental composition, stable carbon isotope ratio and spectrophotometric properties of humic substances occurring in a salt marsh estuary. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 5, p. 455-467, 1988.

ALCANTARA, F.A.; BUURMAN, P.; FURTINI NETO, A.E.F.; CURI, N.; ROSCOE, R. Conversion of grassy cerrado into riparian forest and its impact on soil organic matter dynamics in an oxisol from southeast Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, p. 305-317, 2004.

ALLEN, J.R.L. Morphodynamics of Holocene salt marshes: a review sketch from the Atlantic and Southern North Sea coasts of Europe. **Quaternary Science Reviews**, Oxford v. 19, n. 12, p. 1155-1231, 2000.

ALMENDROS, G. Humic substances. In: CHESWORTH, W. *Encyclopedia of Soil Science*. Dordrecht: Springer. 2008. chap. 289. 314-323 p.

ALONGI, D.M. Abundances of benthic microfauna in relation to outwelling of mangrove detritus in a tropical coastal region. **Marine Ecology-Progress Series**, Oldendorf, v. 63, n. 1, p. 53-63, 1990.

ALONGI, D.M.; WATTAYAKOM, G.; PFITZNER, J.; TIRENDI, F.; ZAGORSKIS, I.; BRUNSKIL, G.J.; DAVIDSON, A.; CLOUGH, B.F. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 179, p. 85-103, 2001.

BUURMAN, P.; PETERSE, F.; MARTIN, G.A. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, p. 1330-1347, 2007.

BUURMAN, P.; NIEROP, K.G.J.; PONTEVEDRA-POMBAL, X.; MARTINEZ-CORTIZAS, A. Molecular chemistry by pyrolysis-GC/MS of selected samples of the Penido Vello peat deposit, Galicia, NW Spain. In: MARTINI, I. P.; MARTINEZ-CORTIZAS, A.; CESWORTH, W. **Peatlands: evolution and records of environmental and climate change**. Amsterdam: Elsevier, 2006. chap. 10, p. 217-240.

BUURMAN, P.; SCHELLEKENS, J.; FRITZE, H.; NIEROP, K. G. J. Selective depletion of organic matter in mottled Podzol horizons. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 607-621, 2007.

CHMURA, G.L.; ANISFIELD, S.C.; CAHOON, D.R.; LYNCH, J.C. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 17, n. 4, p. 1-12, 2003.

COELHO JR., C.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Considerações teóricas e práticas sobre a carcinocultura no ecossistema manguezal**. São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, Laboratório BIOMA, 2005. 8 p. Disponível em: <<http://www.redmanglar.org/ebol/docs/Impactosmanguezal.doc>>. Acesso em: 09 jun. 2008.

DITTMAR, T.; HERTKORN, N.; KATTNER, G.; LARA, R.J. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 20, 2006. GB1012, doi:10.1029/2005GB002570.

FAO. **The world's mangrove: 1980-2005**. Rome, 2007. 80 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/010/a1427e/a1427e00.htm>>. Acesso em: 29 abr. 2008.

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, p. 36-46, 2007a.

_____. Redox process in mangrove soils under *Rizhophora mangle* in relation to different environment conditions. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 71, n. 2, p. 484-491, 2007b.

FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X.L.; MACIAS, F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. **Catena**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 79-91, 2007c.

FILIP, Z.; ALBERTS, J. J. Adsorption and transformation of salt marsh related humic acids by quartz and clay minerals. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 143, p. 141-150, 1994.

FILIP, Z.; ALBERTS, J.J.; CHESHIRE, M.V.; GOODMAN, B.A.; BACON, J.R. Comparison of salt marsh humic acid with humic-like substances from the indigenous plant species *Spartina alterniflora* (Loisel.). **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 71, p 157-172, 1988.

GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E.J.; SOLDI, M.S.; SIERRA, M.M.D. Elemental compositions, Ft-Ir spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. **Geochemical Journal**, Nagoya, v. 38, n. 3, p. 255-264, 2004.

GOLLEY, F.; ODUM, H.T.; WILSON, R.F. The structure and metabolism of Puerto Rico Red Mangrove forest in may, **Ecology**, Brooklyn, v. 43, p. 9-19, 1962.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, C.; COLNAGO, L.A.; MILORI, D.M.B.P.; CAMARGO, O.A.; BERTON, R.; BETTIOL, W. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge-amended oxisols by electron paramagnetic resonance. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 91, p. 95-100, 2006.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M. B.P.; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 3/4, p. 181-190, 2004.

HEMMINGA, M.A.; SLIM, F.J.; KAZUNGU, J.; GANSSEN, G.M.; NIEUWENHUIZE, J.; KRUYT, N.M. Carbon outwelling from a mangrove forest with adjacent seagrass beds and coral-reefs (Gazi Bay, Kenya). **Marine Ecology-Progress Series**, Oldendorf, v. 106, n. 3, p. 291-301, 1994.

KELLEHER, B.P.; SIMPSON, A.J. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 40, n. 15, p. 4605-4611, 2006.

KILLOPS, S.K.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. Malden: Blackwell, 2005. 393 p.

KROSSHAVN, M.; SOUTHON, T.E.; STEINNES, E. The influence of vegetational origin and degree of humification of organic soils on their chemical-composition, determined by solid-state C-13 NMR. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, n. 3, p. 485-493, 1992.

LACERDA, L.D. **Mangrove ecosystems: functions and management**. New York: Springer, 2001. 292 p.

LACERDA, L.D.; ITTEKKOT, V.; PATCHINEELAM, S. R. Biogeochemistry of Mangrove Soil Organic Matter: a Comparison Between Rhizophora and Avicennia Soils in South-eastern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 40, p. 713-720, 1995.

LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H.R. Advances in analytical pyrolysis of soil organic matter. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 49, n. 359-383, 1999.

LONG, S.P.; MASON, C.F. **Saltmarsh ecology**. New York: Blackie, 1983. 159 p.

LOVLEY, D.R.; COATES, J.D.; BLUNT-HARRIS, E.L.; PHILLIPS, E.J.P.; WOODWARD, J.C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. **Nature**, London, v. 382, p. 445-448, 1996.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland chronosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 81, p. 305-311, 1998.

MAYER, L.M. Geochemistry of humic substances in estuarine environments. In: AIKEN, MCNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MARCCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediments and water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Willey, 1985. chap. 8, p. 211-232.

MENDONÇA, A.; ARMANDO, C.D.; SANTOS, E.B.H. Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and non vegetated sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 69, p. 159-174, 2004.

MILORI, D.M.B.P.; GALETI, H.V.A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZALEZ-PEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, n. 1, p. 57-63, 2006.

NIEROP, K.G.J.; BUURMAN, P.; DE LEEUW, J.W. Effect of vegetation on chemical composition of h horizons in incipient podzols as characterized by C¹³ NMR and pyrolysis-Gc/Ms. **Geoderma**, Amsterdam, v. 90, n. 1/2, p. 111-129, 1999.

OLIVEIRA, M.L.J.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X.L.; FERREIRA, J.R. Mercúrio total em solos de manguezal da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 519-524, 2007.

OTERO, X.L.; MACIAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 61, n. 3, p. 247-268, 2002.

OTERO, X.L.; HUERTA-DIAZ, M.A.; MACIAS, F. Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the Ria of Ortigueira (Mafic and Ultramafic Areas, Nw Iberian Peninsula). **Environmental Pollution**, London, v. 110, n. 2, p. 285-296, 2000.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 21, p. 2171-2186, 2006.

OTERO, X.L.; FERREIRA, X.L.; HUERTA-DIAZ, M.A.; PARTITI, C.S.M.; SOUSA JR., V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Canaéia-SP-Brazil). **Biogeochemistry**, Dordrecht, 2008. In press.

OTERO, M.; MENDONÇA, A.; VALEGA, M.; SANTOS, E.B.H.; PEREIRA, E.; ESTEVES, V.I.; DUARTE, A. Fluorescence and DOC contents of estuarine pore waters from colonized and non-colonized sediments: effects of sampling preservation. **Chemosphere**, Oxford, v. 67, n. 2, p. 211-220, 2007.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, Madison, v. 166, n. 11, p. 810-832, 2001.

RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 635-648, 1991.

ROSA, A.H.; SIMÕES, M.L.; OLIVEIRA, L.C.; ROCHA, J.C.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.M.B.P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, p. 1-10, 2005.

SAAB, S.D.; MARTIN-NETO, L. Condensed aromatic rings and E-4/E-6 ratio: humic acids in gleysoils studied by Nmr Cp/Mas C-13, and dipolar dephasing. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 260-263, 2007.

SAIZ-JIMENEZ, C.; DE LEEUW, J.W. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 9, n. 2, p. 99-119, 1986.

SÁNCHEZ, J.M.; OTERO, X.L.; IZCO, J. Relationships between vegetation and environmental characteristics in a salt-marsh system on the coast of northwest Spain. **Plant Ecology**, Dordrecht, v. 136, n. 1, p. 1-8, 1998.

SANTÍN, C.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; OTERO, X.L.; ÁLVAREZ, M.A.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Characterization of humic substances in salt marsh soils under sea rush (*juncus maritimus*). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, London, 2008. In press.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 26, n. 1, p. 1-15, 1997.

SIERRA, M.M.D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; ESTEVES, V.I.; DUARTE, A.C.; FRANSOZO, A.; SORIANO-SIERRA, E.J. Structural description of humic substances from subtropical coastal environments using elemental analysis, Ft-Ir and C-13-solid state Nmr data. **Journal of Coastal Research**, Tallahassee, v. 12, spec. issue, p. 370-382, 2005.

SOARES, M.L.G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Above-ground biomass of mangrove species. I. Analysis of models. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, London, v. 65, n. 1/2, p. 1-18, 2005.

SOUZA JR., V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; GARCIA-GONZALÉZ, M.T.; OTERO, X.L.; MACIAS, F. Soil mineralogy of mangrove forests from the state of São Paulo, Southeastern Brazil. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 72, 2008. In press.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular structure in soil humic substances. A new view. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 39, n. 23, p. 9009-9015, 2005.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S.; LAN, C.Y.; WANG, L.N. Litter production and decomposition in a subtropical mangrove swamp receiving wastewater. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v. 226, p. 1-18, 1998.

VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil formation**. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2002. 404 p.

2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR, RPE E FTIR DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DO SOLO DO MANGUEZAL DE PAI MATOS, LITORAL SUL DO ESTADO DE SÃO PAULO (BR)

Resumo

Os ácidos húmicos (AHs) extraídos de diferentes profundidades do solo (0 – 5 cm, 5 – 10 cm e 20 – 40 cm) do manguezal de Pai Matos (Litoral sul do estado de SP) sob *Spartina alterniflora* (SSp), *Laguncularia racemosa* (SLg), *Rhizophora mangle* (SRz) e *Avicennia schaueriana* (SAv) foram investigados por meio de análise elementar (C, N, H, S e O), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os valores de pH e Eh de campo bem como o carbono orgânico total (COT), o nitrogênio total (NT) e o enxofre total (ST) do solo também foram determinados. O solo da área de estudo foi predominantemente anóxico (Eh < 100 mV) principalmente em subsuperfície, apresentando condições de extrema redução no solo sob SRz (-96 a -178 mV) e na camada subsuperficial (20 – 40 cm) do solo sob SSp (-136 mV). O solo sob SLg apresentou o menor e as camadas superficiais do solo sob SAV (0 – 5 cm e 5 – 10 cm) o maior COT, enquanto que o menor NT, o maior ST e a maior relação C/N do solo foram observados no solo sob SRz. No geral, os AHs estudados apresentaram um maior teor de N e S em relação aos AHs derivados de solos de ecossistemas terrestres e de ambientes marinhos. Além disso os AHs estudados também apresentaram uma maior razão atômica H/C e O/C, bem como uma concentração de radicais livres semiquinona (CRLS) média inferior em relação aos solos de ecossistemas terrestres, o que sugere uma maior alifaticidade e menor humificação dos AHs estudados em relação aos derivados de solos terrestres. Entre as vegetações, os AHs do solo sob SRz foram os que apresentaram o menor teor de N, maior teor de S e maior relação C/N, sugerindo que tanto a constituição menos nitrogenada de sua liteira quanto as condições mais redutoras de seu solo podem ter afetado a composição elementar dos AHs. A CRLS também levemente superior nas camadas subsuperficiais do solo, sugerindo que o ambiente anóxico pode ter contribuído para este resultado, entretanto, como os manguezais são ambientes de sedimentação, a contribuição de uma MO mais humificada de origem terrestre previamente depositada no solo da área de estudo também pode ter contribuído com a CRLS levemente superior das camadas subsuperficiais do solo. A CRLS também se correlacionou positivamente com a relação C/N dos AHs (0,835; $p < 0,01$; $n = 12$), sugerindo uma MOS mais recalcitrante no solo sob SRz e SAV (maior CRLS e relação C/N), entretanto, os espectros de FTIR foram muito similares entre as amostras, não sendo possível assim, observar variações nas características dos AHs em função da vegetação e das condições de redução do solo. O manguezal é um ecossistema muito dinâmico e um maior número de perfis de cada tipo de vegetação, bem como os AHs do sedimento depositado na borda do manguezal devem ser realizados para que se melhore o entendimento da dinâmica da MOS deste tipo de ambiente.

Palavras-chave: Substâncias húmicas; Matéria orgânica do solo; Solos estuarinos

Abstract

Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from Pai Matos mangrove forest, south coast of São Paulo state (BR)

The humic acids (HA) extracted from the different soil layers (0 – 5 cm, 5 – 10 cm, and 20 – 40 cm) of a mangrove forest, located in the south coast of São Paulo state – Brazil (Pai Matos) under *Spartina alterniflora* (SSp), *Laguncularia racemosa* (SLg), *Rhizophora mangle* (SRz), and *Avicennia schaueriana* (SAv) were investigated by elemental analysis, electron paramagnetic resonance (EPR), and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). In addition, the field pH and Eh, the total organic carbon (TOC), the total nitrogen (NT), and the total sulfur (ST) of the soil were also analyzed. The soil under study was predominantly anoxic ($Eh < 100$ mV) mainly with depth, showing extreme reduction condition under SRz (-96 to -178 mV) and in the deeper soil layer of SSp (-136 mV). The soil under SLg showed the lowest and the surface soil layers under SAv (0 – 5 cm and 5 – 10 cm) the highest TOC; whereas the lowest TN, and the highest C/N ratio were showed by the soil under SRz. In general, the HA of the study area showed a higher average H/C and slight higher O/C atomic ratio, as well as a lower average semiquinone-type free radicals (SFR) content than HA derived from terrestrial soils, suggesting thus, a higher aliphatic character and a low humification degree of its SOM. The HA under SRz also showed the lowest N and highest S content, as well as the highest C/N ratio, which suggest the influence of both plant-derived organic matter (OM) and its higher anoxic soil condition in the elemental composition of the HA. In addition, the more anoxic soil condition also caused the highest S content of the HA in the subsurface soil layers of the study area. A slight higher SFR content was observed in the subsurface layers of the soil, suggesting that the more anoxic environment may be responsible by this result; however, as mangrove forests are sedimentation environments, other factors such as the contribution of other more humified OM sources (terrestrial) could also cause the increase in the SFR content with depth. The SFR content was also positively correlated with HA C/N ratio (0,835; $p < 0,01$; $n=12$), suggesting thus the presence of a more recalcitrant OM in the soil under SRz and SAv vegetation types, which showed the highest values of these indices; however, the FTIR spectras were very similar among the samples and no significant variation in the HA characteristics were observed among the different vegetation types and soil conditions. Mangroves are very dynamics ecosystems and a greater number of profiles of each vegetation types, as well as the HA derived from sediments deposited in its fringes must be studied to improve the interpretation of the variations observed in the SOM characteristics of this kind of environment.

Keywords: Humic substances; Soil organic matter; Estuarine soils; Spectroscopy

2.1 Introdução

Além de terem uma ampla distribuição (15,7 M ha) pelo mundo (FAO, 2007), os manguezais são caracterizados por serem ambientes salinos e submetidos à inundação periódica pelas marés, a qual reduz a taxa de difusão do O_2 em seus solos fazendo com que os microorganismos passem a utilizar outros elementos como o NO_3^{-1} , os oxi-hidróxidos de Fe^{+3} e Mn^{+4} , e o SO_4^{-2} como aceptores finais de elétrons durante a decomposição da matéria orgânica do solo (MOS; PONNAMPERUMA, 1972), propiciando o seu acúmulo e tornando estes ecossistemas um importante componente do ciclo global do carbono (CHMURA et al., 2003).

Ainda, como o aporte de SO_4^{-2} pela água do mar é elevado nestas áreas, a sulfato redução passa ser uma das principais vias de decomposição da MOS, sendo também o ponto de partida para a formação de minerais autigênicos como a pirita (FeS_2 ; VAN BREMMEN; BUURMAN, 2002) e outros sulfetos menos estáveis no solo (FeS , HS^{-1} , H_2S), tornando estes ecossistemas muito importantes também para o ciclo de elementos como o Fe e o S nos ambientes costeiros (OTERO et al., 2006, FERREIRA et al., 2007a, b, c).

No entanto, embora às condições anóxicas ($Eh < 100mV$) geralmente predominem em seus solos, vários estudos têm demonstrado que a decomposição da MOS também pode ocorrer em condições de solo variando de subóxicas ($100mV < Eh < 300mV$) a óxicas ($Eh > 300mV$) nestes ecossistemas (ALONGI et al., 2001; KRISTENSEN et al., 2000), pois suas condições pedoambientais dependem da interação de uma série de fatores físicos, químicos e biológicos, tais como a frequência de inundação pelas marés, a temperatura, a vegetação, etc.

Por exemplo, Ferreira et al. (2007b, c) encontraram condições óxicas e subóxicas nas camadas superficiais de um manguezal durante a maré baixa, as quais foram condicionadas tanto pela atividade da flora quanto pela frequência de inundação sofrida pelos diferentes tipos de vegetação existentes na área de estudo, enquanto que em subsuperfície, principalmente abaixo de 20 cm, condições anóxicas e a sulfato redução predominaram. Neste caso, as características e a composição da MOS encontrada nestes ecossistemas também pode variar, já que sua decomposição pode ocorrer de formas distintas.

Uma outra característica dos manguezais é sua vegetação típica, a qual é adaptada aos seus solos lodosos e as condições de salinidade do meio (TOMLIMSON, 1986). Neste caso, as árvores do gênero *Rhizophora*, *Avicenia* e *Laguncularia* e uma vegetação herbácea, do gênero *Spartina*, a

qual ocorre associada a formações pioneiras nas franjas dos bosques, são os principais gêneros observados em manguezais americanos (LACERDA, 2001).

Sabe-se que a MOS está diretamente relacionada à vegetação (GOLLEY, 1962; ALCÂNTARA et al., 2004) e vários estudos têm demonstrado que a taxa de decomposição da serapilheira adicionada ao solo é distinta entre os diferentes tipos de vegetação existentes nos manguezais (TWILLEY; LUGO; PATTERSON, 1986; SESSEGOLO; LANA, 1991; MIDDLETON; MCKEE; 2001). Neste caso, geralmente a serapilheira de *Rhizophora* é a de mais difícil decomposição devido aos seus maiores teores de taninos e lignina e menor teor de nitrogênio em relação aos demais tipos de vegetação, enquanto que com a serapilheira de *Avicennia* ocorre o contrário (TWILLEY; LUGO; PATTERSON, 1986). Assim, não só as condições geoquímicas do solo, mas também os diferentes tipos de vegetação, por introduzirem no solo diferentes compostos orgânicos, também podem alterar as características/composição da MOS neste tipo de ecossistema.

No entanto, mesmo sabendo-se da importância da MOS e das diversas funções prestadas pelos manguezais ao ambiente (FAO, 2007), poucos estudos relacionados às características e composição da MOS e/ou das substâncias húmicas (SHs) produzidas no solo dos manguezais são encontrados (LACERDA; ITTEKKOT; PATCHINEELAM, 1995; DITTIMAR; LARA, 2001; GIOVANELLA et al., 2004; SIERRA et al., 2005), o que dificulta o entendimento dos processos envolvidos em sua formação/decomposição e, conseqüentemente, de sua dinâmica neste tipo de ambiente.

As espectroscopias de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) têm sido muito úteis no estudo das características/composição das SHs dos solos de ecossistemas terrestres (GONZÁLEZ-PEREZ et al., 2004; SAAB; MARTIN-NETO, 2007; ROSA et al., 2005; MILORI et al., 2006). A espectroscopia de FTIR fornece informações tanto sobre a presença/ausência de proteínas e carboidratos quanto a presença, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais contendo oxigênio nas SHs. Já a técnica de RPE, além de fornecer informações relativas a presença e concentração de elementos paramagnéticos complexados na MOS, como por exemplo o Fe^{+3} , Cu^{+2} , o Mn^{+2} , o Zn^{+2} (FILIP et al., 1988; GONZÁLEZ-PEREZ et al., 2006), também fornece informações em relação a concentração de radicais livres orgânicos do tipo semiquinona (CRLS) presentes nas SHs, os quais têm sido sistematicamente associados ao grau de humificação da MOS (MARTIN-

NETO; ANDIULO; TRAGHETA, 1994; MILORI et al., 2006; BAYER et al., 2006; ROSA et al., 2005).

Além dessas técnicas, a análise da composição elementar (C, N, H, S, O) das SHs também tem sido uma ferramenta muito útil para diferenciar as condições ambientais nas quais a MOS foi formada (KUWATSUKA; TSUTISUKI; KUMADA, 1978; STEELINK, 1985; RICE; MACCARTHY, 1991; VISSER, 2003; GIOVANELLA et al., 2004; SIERRA et al., 2005). Por exemplo, Giovanella et al. (2004) e Sierra et al. (2005) verificaram que os ácidos húmicos (AHs) e fúlvicos (AFs) extraídos dos ambientes marinho e lacustre apresentaram uma composição mais alifática (maior razão atômica H/C) e rica em nitrogênio (maior razão atômica N/C) que os AHs e AFs extraídos do solo do ambiente estuarino (manguezal). Neste caso, segundo os autores, a contribuição de algas (marinho e lacustre) e a composição mais lignificada das plantas (manguezal) ocasionaram este resultado.

Assim, este estudo teve como objetivos avaliar o efeito das condições de oxi-redução do solo e o efeito da matéria orgânica (MO) derivada das plantas típicas de manguezais americanos nas características/composição dos AHs extraídos do solo do manguezal de Pai Matos (Cananéia, SP, Brasil). Para tanto, as variações na composição elementar (C, N, H, S, O), na CRLS e nos espectros de FTIR de AHs extraídos do solo sob *Spartina alterniflora* (PSP); *Laguncularia racemosa* (PLG); *Avicennia schaueriana*; (PAV); e *Rhizophora mangle* (PRZ) foram estudadas. Além disso, às características gerais do solo como o carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), enxofre total (ST) e os valores de pH e Eh de campo em cada tipo de vegetação também foram avaliados.

2.2 Desenvolvimento

2.2.1 Material e métodos

2.2.1.1 Área de estudo

O manguezal escolhido para a realização deste estudo foi o de Pai Matos (24° 49' 59" S e 47° 54' 20" W), o qual é um manguezal do tipo "ilha" (LUGO; SNEDAKER, 1994) e localiza-se no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia (Canal de Cananéia), litoral sul do Estado

de São Paulo – Brasil (Figura 2.1). O clima na região é do tipo Af segundo a classificação de Köppen (CEPAGRI, 2008), isto é, clima tropical úmido, onde a temperatura média anual é de 24,1 °C, com uma média mensal máxima e mínima de 28 °C e 19,8 °C em fevereiro e julho, respectivamente; a precipitação média anual é de 2793 mm com uma média mensal máxima e mínima de 406,2 mm e 111,3 mm em fevereiro e agosto, respectivamente. A amplitude média da maré no local é de 0,82 m (SCHAEFFER-NOVELLI; MESQUITA; CINTRON-MOLERO, 1990) e a geologia do litoral sul do estado de São Paulo é formada predominantemente por depósitos marinhos e flúvio-lagunares (SUGUIO; MARTIN, 1978).

Figura 2.1 – Localização do manguezal estudado e a transeção no sentido leste–oeste (L–O) contendo a distribuição das vegetações amostradas. A linha pontilhada indica o nível da água durante a maré alta

2.2.1.2 Amostragem

A amostragem foi realizada em julho de 2005 (inverno) durante a maré baixa e ao longo de uma transeção de aproximadamente 180 m no sentido leste-oeste da ilha (Figura 2.1). Foi amostrado um Gleissolo Tiomórfico (EMBRAPA, 2006) classificado como Typic Sulfaquent (SOUZA JR. et al., 2008) sob (i) *Spartina alterniflora* (SSp), localizada na borda leste da ilha próximo à deposição preferencial de sedimentos; (ii) sob *Laguncularia racemosa* (SLg),

localizada logo após a SSp em direção ao centro da ilha (oeste); e (iii) sob *Avicennia schaueriana* (SAv), localizada na parte central da ilha. Além desses, também foi amostrado o solo sob *Rhizophora mangle* (SRz), o qual está localizado na borda sul da ilha e a aproximadamente 50 m de SAV. As amostras em cada tipo de vegetação foram coletadas em 5 tubos de acrílico (5 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento), os quais foram tampados nas duas extremidades e transportados para o laboratório na posição vertical a 4 °C.

2.2.1.3 Caracterização geral do solo

O potencial redox (Eh: mV) e o pH do solo em cada tipo de vegetação foram medidos diretamente no campo após equilibrar os eletrodos inseridos no solo por $\cong 2-3$ min. O Eh foi medido utilizando-se um eletrodo de platina da ORP (Oxi-Reduction Potencial), sendo adicionado às medidas tomadas no campo o potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244). O pH foi medido utilizando-se um pH-metro com eletrodo de vidro da marca Mettler Toledo modelo MP120 calibrado previamente com soluções tampões (pH 4,0 e 7,0).

No laboratório, os tubos foram seccionados nas profundidades de 0 – 5 cm (1), 5 – 10 cm (2), 20 – 40 cm (3), sendo uma parte das amostras de solo submetida a extração dos ácidos húmicos (AHs), enquanto que a outra parte foi seca em estufa a 50 °C, moída e peneirada em peneira com abertura de malha de 2 mm de diâmetro. Nas amostras secas, foram determinados os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST) do solo por combustão a 1000 °C em um analisador da marca LECO-CNS modelo 2000.

2.2.1.4 Extração, purificação e determinação do teor de cinzas dos ácidos húmicos (AHs)

As amostras destinadas ao procedimento de extração foram misturadas formando uma amostra composta e passadas em peneira de 2 mm de malha antes de serem submetidas a extração dos AHs, a qual foi realizada de acordo com o procedimento sugerido pela International Humic Substances Society – IHSS (SWIFT, 1996). Resumidamente, 20 g de solo foram agitadas durante 12 h sob atmosfera inerte (N₂) em 200 mL de uma solução NaOH 0,1 M. Os extratos foram centrifugados a 14.250 g durante 30 min, separados dos resíduos e centrifugados novamente sob as mesmas condições. Os extratos foram então coletados, acidificados a pH 1-2

com HCl 6 M, decantados durante 12 h e os AHs separados dos fúlvicos por sifonamento e centrifugação a 14.250 g durante 30 min. Os AHs foram então redissolvidos em um volume mínimo de uma solução de KOH 0,1 M + KCl para atingir a concentração de 0,3 M de K^+ e centrifugados novamente. Os AHs foram resuspendidos em uma solução de HCl 0,1 M + HF 0,3 M, agitados durante 12 h, centrifugados, dialisados em membrana de dialise da marca SpectraPor (6.000 – 8.000 Dalton) até a condutividade elétrica da solução ser $< 10 \mu S cm^{-1}$, e finalmente liofilizados. Nos AHs liofilizados, o conteúdo de cinzas foi determinado queimando-se em mufla 20 mg de AHs a 600 °C durante 4 h. O teor de cinzas dos AHs foi menor que 5 %.

2.2.1.5 Caracterização dos AHs

2.2.1.5.1 Composição elementar dos AHs

A composição elementar (C, N, H e S) dos AHs com baixo teor de cinzas foi obtida por combustão em um analisador elementar CE INSTRUMENTS FA 1110, sendo o teor de oxigênio (O) obtido por diferença, ou seja, $\%O = 100 - (\%C + \%N + \%H + \%Cinzas)$.

2.2.1.5.2 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE dos AHs foram adquiridos em um espectrômetro da marca Bruker modelo EMX operado em banda X (9 GHz). Para análise da concentração de spins nas amostras, tubos de quartzo (2,5 mm de $\varnothing$ interno) foram preenchidos com AHs em duplicata anotando-se as respectivas massas para posterior normalização dos dados. Para a obtenção das áreas dos sinais, a qual é proporcional à concentração de spins, foi utilizada a aproximação $I \times (\Delta H_{pp})^2$ (POOLE, 1967), onde I é a intensidade do sinal e ΔH_{pp} é a largura do sinal, tomada pico a pico. O padrão “strong pitch” da Bruker, o qual apresenta uma conhecida concentração de spins foi utilizado na determinação da concentração dos radicais livres do tipo semiquinona (CRLS). O rubi sintético contendo 0,5 % Cr^{3+} também foi utilizado como padrão secundário para detectar possíveis alterações no valor Q da cavidade ressonante causada pelas diferenças nas características dos AHs (SINGER, 1959; MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETA, 1994) e a CRLS também foi normalizada em relação ao teor de C nos AHs sendo os valores dados em

spin $(gC)^{-1} \times 10^{17}$. Um capillar contendo Cr^{+3} em uma estrutura cristalina de MgO com um conhecido fator g (1,9797) foi utilizado para obter o valor do fator g dos AHs (WEIL et al., 1994). As condições experimentais foram: campo magnético central (H_0) = 3400 Gauss (G) (10.000 G = 1 Tesla (T)), frequência de modulação de 100 kHz; potência de microondas de 0,2 mW; amplitude de modulação de 0,1 mT; e constante de tempo de 2,56 ms.

2.2.1.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em duplicatas em um espectrômetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum 1000 PC a partir de uma mistura de 1 mg de AHs com 100 mg KBr prensada a 10.000 kg cm^{-2} durante 2 min. As condições do experimento foram: 64 scans com 4 cm^{-1} de resolução de número de onda, varrendo a região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Antes da aquisição dos espectros, as pastilhas de AHs foram secas em estufa a 50 °C durante 48 h.

2.2.2 Resultados e discussão

2.2.2.1 COT, NT e relação C/N do solo

Os teores de COT, NT e relação C/N do solo são apresentados na Tabela 2.1. O menor COT foi observado no solo sob *Laguncularia* (SLg) e o maior nas camadas superficiais do solo sob Avicênnia (SAv1 e SAV2) e na camada subsuperficial do solo sob Rhizophora (SRz3). Este resultado provavelmente foi ocasionado pelas **(i)** diferenças estruturais (área basal total e altura) existentes entre estes tipos de vegetação na área de estudo (maior em SAV e menor em SLg; CUNHA-LIGNON, 2001), a qual implica em maior ou menor adição de biomassa ao solo, respectivamente; e **(ii)** pela maior quantidade de raízes verificadas em SAV bem como o seu aumento em subsuperfície para SRz (OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007b).

Tabela 2.1 - Teores de COT, NT, ST, relação C/N, valores de Eh e pH de campo do solo do manguezal estudado sob os diferentes tipos de vegetação profundidade (média de 2 repetições)

Amostra	Prof. cm	COT%	NT%	ST	C/N	pH	Eh mV
<i>Spartina alterniflora</i>							
SSp1	0 – 5	3,70 (0,04) (1)	0,31 (0,02)	0,39 (0,00)	11,97 (0,54)	5,4 (0,14)	98 (42,43)
SSp2	5 – 10	4,00 (0,05)	0,32 (0,03)	0,48 (0,01)	12,43 (0,91)	5,6 (0,28)	86 (28,28)
SSp3	20 – 40	4,02 (0,14)	0,30 (0,01)	0,62 (0,00)	13,45 (0,79)	6,9 (0,21)	-136 (21,21)
<i>Laguncularia racemosa</i>							
SLg1	0 – 5	3,09 (0,06)	0,27 (0,01)	0,36 (0,00)	11,36 (0,03)	7,3 (0,14)	...
SLg2	5 – 10	3,09 (0,06)	0,26 (0,00)	0,31 (0,01)	11,75 (0,02)	7,0 (0,14)	...
SLg3	20 – 40	2,93 (0,03)	0,24 (0,00)	0,45 (0,02)	12,11 (0,12)	6,8 (0,42)	...
<i>Avicennia schaueriana</i>							
SAv1	0 – 5	5,95 (0,10)	0,43 (0,01)	0,31 (0,02)	13,93 (0,05)	5,6 (0,35)	-12 (76,37)
SAv2	5 – 10	5,48 (0,37)	0,32 (0,01)	0,23 (0,01)	17,40 (1,57)	5,2 (0,35)	...
SAv3	20 – 40	4,42 (0,05)	0,24 (0,00)	0,31 (0,00)	18,51 (0,26)	5,9 (0,21)	-22 (31,11)
<i>Rhizophora mangle</i>							
SRz1	0 – 5	4,10 (0,11)	0,23 (0,00)	0,49 (0,01)	17,65 (0,24)	6,9 (0,00)	-96 (57,28)
SRz2	5 – 10	4,25 (0,21)	0,17 (0,01)	0,92 (0,06)	24,71 (2,00)	7,0 (0,35)	-119 (4,24)
SRz3	20 – 40	4,99 (0,14)	0,19 (0,01)	1,02 (0,00)	26,30 (1,72)	7,0 (0,00)	-178 (19,09)

Nota: sinais convencionais utilizados:

... dado numérico não disponível

(1) Valores entre parênteses significam o desvio padrão da média (s)

Além disso, a localização central dentro da ilha, a posição topográfica mais elevada em relação aos demais tipos de vegetação e a grande emissão de pneumatóforos observada em SAV também podem ter influenciado esse resultado, pois a posição central e a posição topográfica influenciam a frequência e o tempo de inundação pelas marés (menor em SAV) e os pneumatofóros, os quais são estruturas emitidas em direção à superfície pelas plantas de SAV a partir de raízes na forma de cabos que se estendem subsuperficialmente no solo e que tem a finalidade de levar o O₂ atmosférico até as raízes subsuperficiais que estão em atividade (TOMLINSON, 1986; Figura 2.2), atuam como uma “*armadilha*”, retardando a exportação pelas marés da serapilheira depositada no solo (HUTCHINGS; SAENGER, 1987).

A dinâmica do N em manguezais geralmente está associada à ação das marés e com a drenagem superficial, pois esta afeta diretamente a manutenção da liteira na superfície do solo (HUTCHINGS; SEANGER, 1987). No entanto, não foi observada correlação entre o COT e o NT determinado nas amostras, o que sugere que outros fatores como a qualidade da matéria orgânica (MO) depositada no solo (parte aérea + radicular) pelos diferentes tipos de vegetação, também pode ocasionar as variações observadas nos teores de NT no solo da área de estudo.

Entre os diferentes tipos de vegetação, os menores teores de NT foram observados no solo sob *Rhizophora* (SRz) e os maiores na camada superficial do solo sob *Avicennia* (SAv1 e SAV2), enquanto que em profundidade os teores de NT diminuíram, exceto em SSp. Lacerda, Ittekkot e Patchineelam, (1995) e Boto e Robertson (1990) também observaram um limitado teor de NT em solos sob SRz e maiores sob SAV, atribuindo esse resultado à qualidade da MO derivada das plantas adicionada ao solo.

Como visto anteriormente (Seção 2.1), a serapilheira de SRz geralmente é a que tem a menor taxa de decomposição porque apresenta, além dos maiores teores de lignina e taninos, os menores teores de N em sua constituição, enquanto que com a serapilheira de SAV ocorre o contrário (MIDDLETON; MACKEE, 2001; TWILLEY; LUGO; PATTERSON, 1986; SESSEGOLO; LANA, 1990). Além disso, às plantas oriundas do manguezal concentram suas raízes vivas em superfície (OTERO et al., 2006) e uma maior contribuição de compostos nitrogenados através da exudação radicular também poderia ocasionar os maiores teores de NT nas camadas superficiais do solo da área de estudo.

Figura 2.2 – Esquema demonstrando a emissão de pneumatóforos pelas árvores de *Avicennia schaueriana* (a) e foto ilustrativa do mangue de *Avicennia* da área de estudo (b). A altura dos pneumatóforos indica o nível médio de elevação da maré

Quanto a relação C/N do solo, todas as condições que favorecem a decomposição dos resíduos orgânicos no solo também contribuem na redução de seus valores (STEVENSON, 1994). Assim, a relação C/N além de sugerir sobre a qualidade da MO adicionada ao solo também pode sugerir sobre o grau de humificação da MOS, sendo que altos valores sugerem a adição e/ou a presença no solo de uma MO de difícil degradação (recalcitrante) e baixos valores a adição de uma MO mais facilmente decomponível e/ou a presença de uma MO mais humificada e estável no solo (BRADY; WEIL, 2008).

Neste estudo, a relação C/N do solo foi maior nos solos sob *Rhizophora* (SRz) e *Avicennia* (SAv) e menor nos solos sob *Laguncularia* (SLg) e *Spartina* (SSp), o que sugere uma matéria orgânica mais recalcitrante no solo sob SRz e SAV e mais humificada e estável no solo sob SLg e SSp. Este resultado está de acordo com os maiores teores de lignina e taninos geralmente observados na serapilheira de SRz (MIDDLETON; MCKEE, 2001), bem como com o ambiente predominantemente anóxico e com o maior COT (acúmulo de MO) observado nas camadas superficiais do solo sob SAV.

A relação C/N do solo também aumentou em profundidade em todos os perfis estudados sugerindo a presença de uma MO mais recalcitrante nas camadas subsuperficiais do solo, o que provavelmente está relacionado ao aumento na concentração de raízes, principalmente as raízes mortas, em profundidade para os diferentes tipos de vegetação encontrados na área de estudo (OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007a, b).

Assim, vários fatores tais como as características estruturais dos diferentes tipos de vegetação, a qual implica em diferentes aportes de biomassa no solo; a qualidade da MO derivada das plantas; possíveis contribuições do sistema radicular das plantas; e a posição fisiográfica dos diferentes tipos de vegetação (franja e centro) parecem afetar o COT, o NT e a relação C/N do solo entre os diferentes tipos de vegetação presentes na área de estudo. Em profundidade, o processo de redução também parece ocasionar a diminuição dos teores de NT e o aumento da relação C/N do solo.

2.2.2.2 pH, Eh, e ST do solo

Os valores de pH, Eh e o teor de ST do solo também são apresentados na Tabela 2.1. Os valores de Eh do solo variaram de 98 mV (SSp1) a -178 mV (SRz3), sendo considerados anóxicos ($Eh < 100\text{mV}$) em todos os tipos de vegetação e profundidade do solo analisadas. O solo sob *Rhizophora* (SRz) foi o mais anóxico e o solo sob *Spartina* (SSp) o menos anóxico, exceto na profundidade de 20 – 40 cm. Além disso, em todos os tipos de vegetação o Eh diminuiu em profundidade, chegando a condições de extrema redução na profundidade de 20 – 40 cm em SSp e SRz (-136 e -178 mV, respectivamente).

O pH do solo variou de levemente ácido (5,2; SSp2) a neutro (7,0; SRz2 e SRz3) e se correlacionou negativamente com os valores de Eh ($-0,926$; $p < 0,01$; $n=8$). Desta forma, os maiores valores de pH foram observados em profundidade e para o solo sob SRz, enquanto o contrário foi verificado em superfície e para os solos sob SSp e SAV, exceto SSp3, onde o pH foi 6,9.

Os teores de ST do solo variaram de 0,2% (SAv2) a 1,0% (SRz3) e foram maiores no solo sob SRz e menores no solo sob SAV. Além disso, os teores de ST também aumentaram em profundidade (exceto para o solo sob SAV) e se correlacionaram positivamente com os valores de pH (0,825; $p < 0,01$; $n=9$) e negativamente com os valores de Eh do solo ($-0,831$; $p < 0,01$; $n=8$).

Em relação às variações observadas em profundidade nos valores de Eh, pH e ST, Otero et al., (2006), Ferreira et al., (2007b, c) estudando a biogeoquímica do Fe e S na água intersticial e no solo da área de estudo também observaram menores valores de pH, maiores de Eh e menores de ST nas camadas superficiais do solo, sendo este resultado atribuído a maior atividade das plantas nesta camada (concentração de raízes vivas).

Neste caso, na tentativa de evitar o efeito tóxico de substâncias produzidas durante o processo de redução no solo tais como o Fe^{+2} , o Mn^{+2} e o S^{-2} (MCKEE, 1993), às plantas oxigenam a sua rizosfera oxidando a pirita e os sulfetos menos estáveis (FeS ; H_2S) formados durante a sulfato redução liberando prótons no meio, reduzindo os valores de pH e aumentando os valores de Eh do solo (Eq. (1), (2) e (3)). A quantidade de S incorporado na forma de sulfetos também diminui nas camadas superficiais e provavelmente a maior oxidação desses sulfetos formados pela sulfato redução seja a responsável pelos menores teores de S nessa camada.

Nas camadas subsuperficiais do solo, o decréscimo na concentração de raízes vivas permite as condições mais redutores do solo (Eh mais negativos), consumindo prótons e aumentando os valores de pH. Neste caso a estabilidade dos sulfetos de ferro, principalmente a pirita, é favorecida (FERREIRA et al., 2007).

Entre os diferentes tipos de vegetação, provavelmente a maior frequência de inundação, pelas marés e a menor atividade das plantas estão ocasionando as condições mais anóxicas, os maiores valores de pH e o maior teor de ST no solo sob SRz (Borda sul), enquanto que no solo sob SAV (parte central) ocorre o contrário. Neste caso, às mudanças na vegetação dentro da área de estudo também estão associadas a mudanças em sua posição fisiográfica (Figura 2.1), a qual condiciona por exemplo, diferentes frequências e tempos de inundação pelas marés (maior nas bordas e menor na parte central) e, conseqüentemente, variações no aporte de nutrientes e substâncias como o SO_4^{-2} no solo da área de estudo por exemplo. O SO_4^{-2} também é essencial ao processo de piritização (VAN BREMMEN; BUURMAN, 2002). Entre SSp e SRz, as quais estão nas bordas do manguezal estudado (leste e sul, respectivamente), provavelmente uma maior atividade das plantas de *Spartina* tenham ocasionado as condições menos anóxicas, os maiores valores de pH e os menores de ST no solo sob SSp em relação a SRz.

Assim, os maiores valores de Eh, menores de pH e os menores teores de ST nas camadas superficiais do solo devem ter sido ocasionados pela maior atividade das plantas nestas camadas, as quais por sua vez oxidam os sulfetos formados durante a sulfato redução, enquanto que entre

os diferentes tipos de vegetação, um efeito combinado entre a atividade das plantas e a posição fisiográfica de cada tipo de vegetação na área de estudo devem ter sido os responsáveis pelo ambiente mais anóxico, maiores valores de pH e maiores teores de ST no solo sob SRz.

2.2.2.3 Composição elementar do AHs

A composição elementar e as razões atômicas H/C, O/C e a relação C/N dos AHs extraídos do solo sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades são apresentadas na Tabela 2.2. Observou-se que a composição elementar dos AHs bem como as suas razões atômicas estão dentro da faixa de valores geralmente citados na literatura para AHs derivados tanto de solos de ecossistemas terrestres quanto da água e sedimentos marinhos (RICE; MACCARTHY, 1991; SCHNITZER; KHAN, 1978; STEVENSON, 1994; GIOVANELLA, 2004; SIERRA, 2005; STEELINK, 1985).

Entre os diferentes tipos de vegetação, somente foram observadas tendências claras no teor de N e S dos AHs. Neste caso, foi observado um menor teor de N e um maior teor de S nos AHs extraídos do solo sob *Rhizophora* (SRz) em relação ao solo dos demais tipos de vegetação. Como os teores de N e S dos AHs se correlacionaram com os teores de NT (0,620; $p < 0,05$; $n=12$) e ST (0,770; $p < 0,01$; $n=12$), os mesmos fatores que afetaram os teores de NT e ST do solo também parecem afetar os teores de N e S dos AHs.

Desta forma, o menor teor de N geralmente encontrado na serapilheira de SRz (TWILLEY; LUGO, ZUCCA; 1986; MIDDLETON; MACKEE, 2001) parece ser refletida no teor de N dos AHs extraídos de seu solo, enquanto que seu decréscimo em profundidade provavelmente está relacionado à menor incorporação de compostos nitrogenados oriundos da exudação radicular das plantas em subsuperfície. Mendonça, Armando e Santos (2004) também sugeriram uma menor incorporação de compostos nitrogenados (proteínas) exudados pelo sistema radicular das plantas como a possível causa dos menores teores de N e maior relação C/N nos AHs extraídos da camada subsuperficial do solo de uma marisma.

Além disso, o ambiente mais reduzido encontrado no solo sob SRz e nas camadas subsuperficiais também pode favorecer a menor incorporação de compostos nitrogenados nos AHs, pois a redução também depende do consumo da fração mais lábil da MOS (VAN BREEMEN; BUURMAN, 2002).

Tabela 2.2 - Composição elementar (C, N, H, S e O), razões atômicas H/C e O/C, relação C/N e teor de cinzas dos AHs extraídos do solo sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades da área de estudo

	C	N	H	S	O	H/C	O/C	C/N	Ash
	%								(%)
	<i>Spartina alterniflora</i>								
SSp1	49,69	4,50	5,73	2,20	40,08	1,38	0,60	11,03	2,61
SSp2	50,35	4,73	5,86	2,09	39,06	1,40	0,58	10,65	2,09
SSp3	54,33	4,16	6,88	1,91	34,63	1,52	0,48	13,08	1,87
	<i>Laguncularia racemosa</i>								
SLg1	51,95	4,42	5,88	2,04	37,74	1,36	0,54	11,74	2,35
SLg2	51,04	4,58	5,78	2,07	38,60	1,36	0,57	11,14	4,42
SLg3	50,94	4,70	5,81	1,96	38,55	1,37	0,57	10,84	2,67
	<i>Avicennia schaueriana</i>								
SAv1	54,39	4,81	6,33	2,43	34,47	1,40	0,48	11,30	5,09
SAv2	51,53	4,06	6,00	1,92	38,41	1,40	0,56	12,69	1,47
SAv3	50,94	4,19	6,00	1,94	38,87	1,41	0,57	12,15	1,65
	<i>Rizophora mangle</i>								
SRz1	50,00	4,06	5,60	2,36	40,34	1,34	0,61	12,32	n.d. ¹
SRz2	51,36	4,10	5,89	2,71	38,66	1,38	0,56	12,54	2,38
SRz3	50,04	3,66	5,31	2,83	40,99	1,27	0,61	13,66	0,49
	Teores médios para outros ecossistemas (1)								
Solos terrestres	55,40	3,60	4,80	0,80	36,00	1,04	0,50	...	...
Marinho	56,30	3,80	5,80	3,10	31,7	1,23	0,45	...	...

Nota – Sinais convencionais utilizados:

... Dado numérico não disponível

⁽¹⁾ Fonte: Rice e Maccarthy (1991)

Já em relação ao teor de S, provavelmente o ambiente mais anóxico observado em SRz está ocasionando a maior incorporação deste elemento em seus AHs. Vários estudos realizados em ambientes anóxicos e ricos em SO_4^{2-} têm observado o enriquecimento em S em suas SHs via reações do enxofre reduzido (principalmente na forma H_2S) com a MOS, liberando vários compostos organosulfurados no meio (e.g. ALBERTS et al., 1988; FILIP et al., 1988; SANTIN et al., 2008). Já em profundidade, à condição de extrema redução encontrada na camada subsuperficial do solo sob SRz parece ocasionar o aumento do S no AHs desta camada. O teor de S dos AHs em estudo também foi maior do que o teor de S dos AHs derivados de solos de ecossistemas terrestres (ver tabela 2.2), confirmado a redução de sulfato e as reações do enxofre reduzido como a principal via de incorporação de S nos AHs do solo deste ecossistema.

Quanto as razões atômicas H/C, O/C e relação C/N dos AHs, Rosa, Rocha e Furlan (2000) e Rosa et al. (2005) explicam que o processo de decomposição da MOS no solo geralmente leva ao acúmulo de estruturas fenólicas recalcitrantes derivadas da lignina, a qual é de mais difícil degradação em relação a proteínas e polissacarídeos. Assim, estas razões atômicas e a relação C/N dos AHs seriam importantes indicadores do nível de decomposição/humificação/recalcitrância da MOS. Assim, baixos valores das razões atômicas H/C e O/C e valores mais altos da relação C/N geralmente são associados na literatura a um maior grau de humificação devido ao decréscimo no conteúdo de carboidratos e proteínas no solo (STEVENSON, 1994). Entretanto, a adição de uma MO rica em lignina no solo também poderia ocasionar valores mais elevados da relação C/N do solo (STUERMER; PETERS; KAPLAN, 1978; GIOVANELA et al., 2004; SIERRA et al., 2005).

Foi observado uma maior razão atômica H/C média e valores levemente superiores da razão atômica O/C para os AHs extraídos do solo em estudo em relação aos AHs de solos de ecossistemas terrestres, sugerindo um caráter mais alifático para os AHs estudados. Este resultado está de acordo com o ambiente mais redutor, o qual é menos eficiente na decomposição da MOS, e com o status de grande produtor primário dos manguezais, o qual implica em grande aporte de biomassa no meio (LACERDA, 2001). Entre as vegetações, tendências claras não foram observadas nos valores das razões atômicas H/C e O/C dos AHs.

No entanto, a relação C/N dos AHs foi levemente superior em principalmente nos solos sob *Rhizophora* (SRz) e *Avicennia* (SAv) e tendeu a aumentar em profundidade. Steelink (1985), Mendonça, Armando e Santos (2004) também observaram a mesma tendência em substâncias húmicas extraídas do sedimento de um lago e marismas, respectivamente, sugerindo um aumento da humificação em profundidade. No entanto, a menor incorporação do N na estrutura dos AHs e o acúmulo de compostos recalcitrantes derivados do sistema radicular das plantas também podem ser os responsáveis por este resultado.

Desta forma, as condições de extrema redução no solo sob SRz (-96 a -178 mV) parecem ter ocasionado o maior teor de S em seus AHs bem como em profundidade, enquanto que os baixos teores de N em sua serapilheira bem como a menor incorporação de compostos nitrogenados em subsuperfície e a humificação e o acúmulo de compostos recalcitrantes parecem ocasionar os menores teores de N e maior relação C/N dos AHs do solo sob SRz e nos AHs extraídos das camadas subsuperficiais do solo da área de estudo, respectivamente.

2.2.2.4 RPE

Os espectros de RPE dos AHs são apresentados na Figura 2.3a. O fator g , o qual fornece informações a respeito da natureza química da espécie que contém o elétron desemparelhado, foi de 2,004 e similar em todas às amostras; e a largura de linha (ΔH), a qual está relacionada com o grau de liberdade da molécula no meio e ao seu grau de interação com as moléculas vizinhas variou de 3,96 a 4,64 G. Esses valores são considerados típicos de radicais livres orgânicos do tipo semiquinona conjugados a uma rede aromática (RIFFALDI; SCHNITZER, 1972; SENESI, 1990; MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETA, 1994, MARTIN-NETO; ROSSEL; SPOSITO, 1998).

Figura 2.3 - Espectros de RPE (a) e CRLS (b) dos AHs extraídos na profundidade de 0 – 5 cm do solo do manguezal estudado

A CRLS média determinada nas amostras do manguezal estudado ($3,46 \pm 0,4 \text{ spin (gC)}^{-1} \times 10^{17}$) foi menor em relação aos valores médios citados na literatura para AHs derivados de solos de ecossistemas terrestres (SENESI, 1990; MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETA, 1994, MARTIN-NETO; ROSSEL; SPOSITO, 1998; SAAB; MARTIN-NETO, 2004, 2008; ROSA et al., 2005, WATANABE et al., 2005). Como a CRLS têm sido associada ao grau de

humificação e aromaticidade da MOS (MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETA, 1994; BAYER et al., 2000), este resultado sugere a presença de uma MOS menos humificada no solo da área de estudo em relação aos solos de ecossistemas terrestres, corroborando os maiores valores médios observados anteriormente para as razões atômicas H/C e O/C dos AHs em estudo.

Também foi observado um leve aumento da CRLS em profundidade (Figura 2.3b), o que está de acordo com o que geralmente é observado na literatura para solos de ecossistemas terrestres, onde a adição de uma MO mais lábil e fresca por parte da vegetação é tida como a responsável pela menor humificação da MOS, e portanto, menor CRLS dos AHs das camadas superficiais dos solos (BAYER et al., 2002; PINHEIRO-DICK et al., 2005; ROSA et al., 2005; MILORI et al., 2006).

A condição mais anóxica das camadas subsuperficiais do solo da área de estudo, condicionada principalmente pela sulfato redução, também parece ser responsável pela maior CRLS da observada nos AHs dessas camadas no solo da área de estudo (consumo da fração mais lábil da MOS), entretanto, considerando que os manguezais são ambientes de sedimentação, também é possível que uma maior mistura da MO mais humificada de origem terrestre com a MO mais fresca e lábil derivada da vegetação do manguezal estudado esteja ocasionando o leve aumento na CRLS em profundidade. Souza Jr. et al. (2007) observou que os manguezais localizados ao longo do Canal de Cananéia, como o de Pai Matos, recebem um grande aporte de partículas finas oriundas da drenagem continental (taxa de sedimentação: 5,9 a 12,7 mm ano⁻¹; SAITO et al., 2001) realizada pelos rios da região e que desembocam neste estuário, porque estes são formados sob um sistema de baixa energia hídrica que é condicionado por uma barreira arenosa chamada “Ilha Comprida” (Figura 2.1), a qual os protege da ação erosiva das ondas do mar.

Mendonça, Armando e Santos (2004) também sugeriram que a maior humificação observada em AHs extraídos da zona não vegetada próxima ao canal de drenagem e em profundidade na zona vegetada de uma marisma também poderia ser devido ao aporte de uma MO mais humificada de origem terrestre nestes locais. Neste estudo, a análise do AHs extraídos do sedimento da borda leste do manguezal estudado, isto é, próximo a *Spartina* (zona de deposição preferencial de sedimentos), elucidaria esta questão. No entanto, esta informação não está disponível.

Ente os diferentes tipos de vegetação, tendências claras na CRLS não foram observadas. Entretanto, ao se relacionar a CRLS e a relação C/N dos AHs (Figura 2.4), foi observado a formação de dois grupos de amostras com comportamento distinto. O primeiro, com uma maior relação C/N e CRLS dos AHs, o qual contém principalmente as amostras de *Rhizophora* (SRz) e *Avicennia*, exceto SAV1; e um segundo grupo com menor CRLS e relação C/N dos AHs, o qual contém principalmente às amostras de *Laguncularia* (SLg) e *Spartina* (SSp), exceto SSp3.

Figura 2.4 – Relação entre a relação C/N dos AHs e a CRLS

Considerando que a metodologia de extração dos AHs utilizada neste estudo é capaz de extrair compostos derivados de lignina (AMALFITANO et al., 1992) e que os RLS detectados por RPE também são estabilizados por estruturas aromáticas recalcitrantes como o C-fenólico da lignina (STEELINK; TOLLIN, 1967; STEVENSON, 1994; BAYER et al., 2006), este resultado está de acordo com o maior teor de lignina geralmente encontrado na serapilheira de *Rhizophora* (maior C/N dos AHs) (TWILLEY; LUGO; ZUCCA, 1986; MIDDLETON; MCKEE., 2001) e com o alto teor de COT (Tabela 2.1) observado em SAV na área de estudo, sugerindo uma MOS mais recalcitrante no solo sob essas vegetações.

Czechowski, Golonka e Jezierski (2004) também observaram grande CRLS na lignina derivada de árvores do grupo das angiospermas e gimnospermas, a qual foi comparável a de AHs humificados e Fialho (2007) também observou alta CRLS e relação C/N em um composto

orgânico derivado da poda de árvores, também atribuindo esse resultado a constituição mais lignificada deste composto.

A maior recalcitrância e menor humificação observada principalmente nos AHs das amostras de *Rhizophora* e *Avicennia* através da CRLS também é suportada pelos dados de pirólise-cromatografia gasosa/espectrometria de massas no capítulo 4 (ver tabela 4.3), os quais também indicam a maior presença de compostos derivados de lignina na MO extraída do solo sob essas vegetações.

2.2.2.5 FTIR

Os espectros de FTIR dos AHs extraídos do solo sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades são apresentados na Figura 2.5 e um resumo das principais bandas de absorção observadas nos espectros é dado na Tabela 2.3.

Observou-se que os espectros dos AHs extraídos do solo sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades foram representativos tanto de AHs extraídos de ecossistemas terrestres quanto de outros ecossistemas estuarinos já estudados (SCHNITZER; KHAN, 1978; STEVENSON, 1994; MENDONÇA; ARMANDO; SANTOS, 2004; SIERRA et al., 2005), bem como um conjunto de grupos funcionais muito similares nos espectros dos diferentes tipos de vegetação e profundidades do solo estudados, não sendo observado, portanto, variações químicas e estruturais significativas nos AHs entre as amostras.

A única tendência observada foi em relação à banda de absorção a 1126 cm^{-1} referente a estiramentos C–O de polissacarídeos. Esta banda não foi observada para as amostras de SLg, SRz1 e SSp3, o que pode estar diretamente relacionado à quantidade e qualidade da biomassa adicionada ao solo pelos diferentes tipos de vegetação, haja vista que a *Rhizophora* (SRz) é a vegetação que apresenta os maiores teores de lignina em constituição e a *Lagunculária* (SLg) foi a que apresentou o menor COT entre as amostras. Essas amostras também apresentaram a menor (SLg) e menor absorção referentes a banda 1038 cm^{-1} , a qual também é atribuída a estiramentos C–O de polissacarídeos.

Figura 2.5 – Espectros de FTIR dos AHs extraídos do solo sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades da área de estudo

Tabela 2.3 – Resumo das bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR dos AHs extraídos do solo da Ilha de Pai Matos sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades do solo

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3400	H ligados a grupos OH e NH
3056	Estiramento C–H de grupos aromáticos
2920 a 2850	Estiramentos C–H assimétricos e simétricos de CH_2 de cadeias alifáticas
1710	Estiramentos C=O de cetonas e de grupos COOH
1660	Estiramentos assimétricos C–O de íons COO^- ; estiramentos C=O de grupos amida I; estiramentos C=C de anéis aromáticos
1540	Estiramento N–H de amidas II
1510	Deformações N–H de amidas II e estiramentos C=C de anéis aromáticos
1450	Deformação C–H de grupos CH_2 e CH_3
1418	Estiramentos simétricos C–O, deformação O–H e deformação C–O–H de grupos COOH e estiramento simétrico de íons COO^-
1384	Deformações O–H ou estiramentos C–O
1250	Estiramentos C–O e deformações de grupos COOH
1222	Estiramento simétrico C–O e deformação OH de COOH;
1126	Estiramento C–O de polissacarídeos
1038	Estiramento C–O de polissacarídeos ou de ligações Si–O de silicatos;
806	Impressão digital de grupos aromáticos

As amostras SAV1, SAV2 e SRz3, as quais apresentaram o maior COT também apresentaram grande intensidade desta banda de absorção destas bandas de absorção (1126 cm^{-1} e 1038 cm^{-1}). O aumento da absorção a 1126 cm^{-1} em profundidade para SRz também pode estar relacionado a atividade microbiana, já que o solo sob SRz é o mais reduzido e é sabido que os microrganismos também produzem polissacarídeos durante a decomposição da MOS (STEVENSON, 1994; KILLOPS; KILLOPS, 2005).

Variações na intensidade relativa das demais bandas de absorção também foram observadas, entretanto, as tendências não foram claras entre as diferentes vegetações e profundidades, não sendo possível assim, fazer maiores inferências dessas variações em função da vegetação e da variação do potencial de oxi-redução do solo. Segue uma breve descrição do observado.

Na região do espectro compreendida entre $4000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, a absorção devida a estiramentos do H ligados a OH e NH e estiramentos simétricos e assimétricos C–H de grupos alifáticos ($2920 \text{ cm}^{-1} - 2850 \text{ cm}^{-1}$) foi menor para as amostras SRz1, SRz2 e SLg, o que está de acordo com a razão atômica H/C levemente inferior dessas em relação a SAV e SSp (Tabela).

Em profundidade a intensidade de absorção devido a grupos C–H alifáticos foi variável em SAV, aumentou para SRz e SLg e diminuiu para SSp.

Na região do espectro compreendida de 1700 cm^{-1} – 400 cm^{-1} , dois grupos de amostras podem ser observadas: o primeiro contendo uma baixa intensidade relativa da banda de absorção a 1660 cm^{-1} (SRz1, SRz2 e SLg1) e outro onde a intensidade relativa desta banda foi mais pronunciada e a banda a 1720 cm^{-1} ocorreu apenas como um ombro associado a esta (SAV, SSp, SRz3).

A banda de absorção a 1660 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramentos assimétricos C–O de grupos carboxílicos dissociados (COO^-). No entanto, vários estudos, inclusive os realizados em ambientes estuarinos (MENDONÇA; ARMANDO; SANTOS, 2004; GIOVANELA et al., 2004; SIERRA et al., 2005; SANTIN et al., 2008) têm sugerido que a absorção devido a estiramentos C=O de grupos amida I (proteínas) também ocorre nesta região sobreposta a de COO^- . O mesmo também parece ocorrer neste estudo, pois também é observada a banda a 1540 cm^{-1} (referente à amida II) e esta também é menos pronunciada em SRz1, SRz2 e SLg1. Em profundidade, a intensidade de absorção a 1660 cm^{-1} também acompanhou as variações observadas para a banda referente a estiramentos C–H de alifáticos, isto é, variável entre as vegetações.

O manguezal é um ecossistema muito dinâmico e embora as técnicas espectroscópicas utilizadas nesse estudo pareçam ser ferramentas úteis no estudo da MOS deste tipo de ecossistema, não somente um maior número de perfis de cada tipo de vegetação, mas também os AHs dos sedimentos depositados nas bordas do manguezal (parte não vegetada) são necessários para melhorar a interpretação das variações observadas nas características e composição da MOS destes ambientes.

2.3 Conclusões

Fatores como às características estruturais dos diferentes tipos de vegetação, as quais implicam em diferentes aportes de biomassa no solo, bem como a posição fisiográfica de cada vegetação dentro do manguezal estudado ocasionaram os maiores teores de COT nas camadas superficiais do solo sob *Avicennia*, enquanto que a qualidade da MO derivada das plantas ocasionou os menores teores de NT e maior relação C/N no solo sob *Rhizophora*.

A maior atividade das plantas provavelmente ocasionou os maiores valores de Eh e menores de pH e ST nas camadas superficiais do solo, enquanto que um efeito combinado entre a atividade das plantas e posição fisiográfica, a qual condiciona diferentes tempos e frequência de inundação, ocasionou os menores valores de Eh e maiores de pH no solo sob *Rhizophora*.

As condições mais anóxicas ocasionaram o caráter mais alifático (maior razão atômica H/C e O/C) e o maior teor de S dos AHs do solo da área de estudo em relação aos AHs extraídos de solos terrestres, bem como o maior teor de S no solo sob *Rhizophora* e das camadas subsuperficiais do solo. Além disso, tanto a qualidade da MO derivada das plantas quanto as condições de solo mais anóxicas parecem ter ocasionado o menor teor de N e maior relação C/N nos AHs do solo sob *Rhizophora*, e das camadas subsuperficiais do solo da área de estudo.

As condições anóxicas ocasionaram à menor CRLS observada no solo da área de estudo em relação aos solos de ecossistemas terrestres, enquanto que tanto as condições mais anóxicas quanto a contribuição de uma MO mais humificada de origem terrestre podem ter ocasionado a humificação levemente superior (maior CRLS) nas camadas subsuperficiais do solo da área de estudo em relação às superficiais. Entre as vegetações, a presença de compostos orgânicos mais recalcitrantes parece ter ocasionado a maior CRLS observada nos AHs extraídos do solo sob *Rhizophora* e *Avicennia*.

Os espectros de FTIR foram muito similares entre as amostras não sendo possível observar variações significantes na composição dos grupos funcionais presentes nos AHs. Assim, não foi possível observar concretamente as variações ocasionadas pelos diferentes tipos de vegetação e das condições redox do solo na composição dos AHs.

Um maior número de perfis de cada tipo de vegetação e os AHs do sedimento depositado na borda do manguezal também devem ser analisados para melhor interpretar as variações observadas nas características dos AHs de ecossistemas estuarinos como os manguezais.

Referências

ALBERTS, J.J.; FILIP, Z.; PRICE, M.T.; WILLIAMS, D.J. Elemental composition, stable carbon isotope ratio and spectrophotometric properties of humic substances occurring in a salt marsh estuary. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 5, p. 455-467, 1988.

ALCANTARA, F.A. de; BUURMAN, P.; FURTINI NETO, A.E.; CURI, N. ; ROSCOE, R. Conversion of grassy cerrado into riparian forest and its impact on soil organic matter dynamics in an oxisol from southeast brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, n. 3/4, p. 305-317, 2004.

ALONGI, D.M.; WATTAYAKORN, G.; PFITZNER, J.; TIRENDI, F.; ZAGORSKIS, I.; BRUNSKILL, G.J.; DAVIDSON, A.; CLOUGH, B.F. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, Oldendorf, v. 179, n. 1/2, p. 85-103, 2001.

AMALFITANO, C.; PIGNALOSA, V.; AURIEMMA, L.; RAMINNI, A. The contribution of lignin to the humic acids from a wheat-straw amended soil during three years of incubation in pots. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.43, p.495-504, 1992.

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; SAAB, S.D.; MILORI, D.M.P.B.; BAGNATO, V.S. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geoderma**, Amsterdam, v. 105, n. 1/2, p. 81-92, 2002.

BAYER, C; MARTIN-NETO, L; MIELNICZUK, J; DIECKOW, J.; AMADO, T.J.C. C and N stocks and the role of molecular recalcitrance and organomineral interaction in stabilizing soil organic matter in a subtropical Acrisol managed under no-tillage. **Geoderma**, Amsterdam, v. 133, n. 3/4, p. 258-268, 2006.

BOTO, K.G.; ROBERTSON, A.I. The relationship between nitrogen-fixation and tidal Exports of nitrogen in a tropical mangrove system. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 31, n. 5, p. 531-540, 1990.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **The nature and properties of soils**. 14th ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2008. 965 p.

CENTRO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS E APLICADAS A AGRICULTURA. **Clima dos municípios paulistas**. Campinas: UNICAMP, 2008. Disponível em: <<http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 18 maio 2008.

CHMURA, G.L.; ANISFIELD, S.C.; CAHOON, D.R.; LYNCH, J.C. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 17, n. 4, p. 1-12, 2003.

COELHO JR., C.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Considerações teóricas e práticas sobre a carcinocultura no ecossistema manguezal**. São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, Laboratório BIOMA, 2005. 8 p. Disponível em: <<http://www.redmanglar.org/ebol/docs/Impactosmanguezal.doc>>. Acesso em: 09 jun. 2008.

CUNHA-LIGNON, M. **Dinâmica do manguezal do sistema Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo - Brazil**. 2001. 97 p. Dissertação (MSc. em Oceanografia Biológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CZECHOWSKI, F.; GOLONKA, I.; JEZIEWSKI, A. Organic matter transformation in the environment investigated by quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy: studies on lignins. **Spectrochimica Acta. Part A**, Oxford, v. 60, p. 1387-1394, 2004.

DITTMAR, T.; LARA, R.J. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 65, n. 9, p. 1417-1428, 2001.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

FAO. **The world's mangrove: 1980-2005**. Rome, 2007. 80 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/010/a1427e/a1427e00.htm>>. Acesso em: 29 abr. 2008.

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, p. 36-46, 2007a.

_____. Redox process in mangrove soils under *Rizhophora mangle* in relation to different environment conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 71, n. 2, p. 484-491, 2007b.

FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X.L.; MACIAS, F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. **Catena**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 79-91, 2007c.

FIALHO, L. F. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. 2007. 170 p. Tese (Doutor em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FILIP, Z.; ALBERTS, J.J.; CHESHIRE, M.V.; GOODMAN, B.A.; BACON, J.R. Comparison of salt marsh humic acid with humic-like substances from the indigenous plant species *Spartina alterniflora* (Loisel.). **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 71, p. 157-172, 1988.

GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E.J.; SOLDI, M.S.; SIERRA, M.M.D. elemental compositions, FTIR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. **Geochemical Journal**, Nagoya, v. 38, n. 3, p. 255-264, 2004.

GOLLEY, F; ODUM, H. T.; WILSON, R. F. The structure and metabolism of Puerto Rico red mangrove forest in may. **Ecology**, Brooklyn, v. 43, p. 9-19, 1962.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L. A.; MILORI, D.M.B.P.; CAMARGO, O.A; DE; BERTON, R.; BETTIOL, W. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge-amended oxisols by electron paramagnetic resonance, **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 91, n. 1/2, p. 95-100, 2006.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M.B.P.; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 3/4, p. 181-190, 2004.

HUTCHINGS, P.A.; SAENGER, P. **Ecology of mangroves**. Queensland: University of Brisbane: Press, 1987. 388 p.

KILLOPS, S.K.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. Malden: Blackwell, 2005. 393 p.

KRISTENSEN, E.; ANDERSEN, F.O.; HOLMBOE, N.; HOLMER, M.; THONGTHAM, N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**, Oldendorf, v. 22, n. 2, p. 199-213, 2000.

KUWATSUKA, S.; TSUTISUKI, K.; KUMADA, K. Chemical studies on soil humic acids: elementary composition of humic acids. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 24, n. 3, p. 337-347, 1978.

LACERDA, L.D. **Mangrove ecosystems: functions and management**. New York: Springer, 2001. 292 p.

LACERDA, L.D.; ITTEKKOT, V.; PATCHINEELAM, S.R. Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between *Rhizophora* and *Avicennia* soils in southeastern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 40, p. 713-720, 1995.

LUGO, A.E.; SNEDAKER, S.C. The ecology of mangroves. **Annual Review of Ecology Systematics**, Palo Alto, v. 5, p. 39-64, 1974.

MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.E.; TRAGHETA, D.G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol. **Soil Science**, Madison, v. 157, n. 6, p.365-372, 1994.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 81, n. 3/4, p. 305-311, 1998.

MCKEE, K.L. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution - reciprocal effects. **Journal of Ecology**, Oxford, v. 81, n. 3, p. 477-487, 1993.

MENDONÇA, A.; ARMANDO, C.D.; SANTOS, E.B.H. Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and non vegetated sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 69, p. 159-174, 2004.

MIDDLETON, B.A. MCKEE, K.L. Degradation of mangrove tissues and implications for peat formation in Belizean Island forests. **Journal of Ecology**, Oxford, v. 89, n. 5, p. 818-828, 2001.

MILORI, D.M.B.P.; GALETI, H.V.A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZALEZ-PEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, n. 1, p. 57-63, 2006.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananéia-Brazil). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 21, p. 2171-2186, 2006.

PINHEIRO-DICK, D.; GONÇALVEZ, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KOGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Characteristic of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, v. 124, n. 319-333, 2005.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**, New York, v.24, p. 29-96, 1972.

POOLE, C.P. **Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques**. New York: Interscience Publ., 1967. 922 p.

RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 635-648, 1991.

RIFFALDI, R.; SCHNITZER, M. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 36, p. 301-305, 1972.

ROSA, A.H.; SIMÕES, M.L.; OLIVEIRA, L.C.; ROCHA, J.C.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.M.B.P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, n. 1-2, p. 1-10, 2005.

SAAB, S.C.; MARTIN-NETO, L. Studies of semiquinones free radicals by ESR in whole soil, FA, HA and humin substances. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 1, p. 34-37, 2004.

_____. Condensed aromatic rings and E4/E6 ratio: humic acids in Gleysoils studied by NMR CPMAS C^{13} , and dipolar dephasing. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 260-263, 2007.

_____. Characterization by Electron Paramagnetic Resonance of organic matter in whole soil (Gleysoil) and organic-mineral fractions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 413-417, 2008.

SAITO, R.T.; FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; CUNHA, I.I.L. Geochronology of sediments in the cananeia-iguape estuary and in southern continental shelf of São Paulo state, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 250, n. 1, p. 109-115, 2001.

SANTÍN, C.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; OTERO, X.L.; ÁLVAREZ, M.A.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Characterization of humic substances in salt marsh soils under sea rush (*Juncus maritimus*). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, 2008. In press.

SCHAEFER-NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. DE S.L.; CINTRON-MOLERO, G. The Cananéia lagoon estuarine system, São Paulo, Brazil. **Estuaries**, Solomons Islands, v. 13, p. 193–203, 1990.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic substances chemistry and reactions: soil organic matter**. New York: Elsevier, 1978. 319 p.

SENESI, N. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. **Advances in Soil Science**, New York, v. 14, p. 77-130, 1990.

SENESI, N.; STEELINK, C. Application of ESR spectroscopy to the study of humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. **Humic substances II: In search of structure**. New York: John Wiley, 1989. p. 373-407.

SESSEGOLO, G.C.; LANA, P.C. Decomposition of *Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana* and *Laguncularia racemosa* leaves in a mangrove of Paranaguá Bay (Southeastern Brazil). **Botanica Marina**, Hamburg, v. 34, p. 285-289, 1991.

SIERRA, M.M.D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; ESTEVES, V.I.; DUARTE, A.C.; FRANZOZO, A.; SORIANO-SIERRA, E. J. Structural description of humic substances from subtropical coastal environments using elemental analysis, FTIR and C¹³-solid state NMR data. **Journal of Coastal Research**, Tallahassee, v. 12, special issue, p. 370-382, 2005.

SINGER, L.S. Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in electron paramagnetic resonance. **Journal of Applied Physiology**, Bethesda, v.30, p. 1463-1464, 1959.

SOUZA JR., V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; GARCIA-GOZALEZ, M.T. OTERO, X.L. MACÍAS, F. Soil mineralogy of mangrove forests from state of São Paulo, Southeastern Brazil. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 72, 2008. In press.

SOUZA JR., V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; TESSLER, M.G.; PESSENDA, L.C.R.; FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; MACIAS, F. Evolução quaternária, distribuição de partículas nos solos e ambientes de sedimentação em manguezais do estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 753-769, 2007.

STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN G.R., MCKNIGHT D.M., WERSHAW R.L.; MACCARTHY P. **Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization**. New York: John Wiley. 1985. chap. 18, p. 457–476.

STEELINK, C.; TOLLIN, G. Stable free radicals in soil humic acid. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v.59, p.25–34, 1962.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

STUERMER, D.H.; PETERS, K.E.; KAPLAN, I.R.. Source indicators of humic substances and protokerogen: Stable isotope ratios, elemental compositions and electron-spin resonance spectra. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v.42, p.989–997, 1978.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. **Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense**. São Paulo: Instituto Oceanográfico, 1978. 55 p.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L. **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society America, 1996. pt. 3: chemical methods, chap 35, p. 1018-1020. (Book Series, 5).

TOMLINSON, P.B. **The botany of mangroves**. Cambridge: Cambridge University Press, 1986. 413 p.

TWILLEY, R.R.; LUGO, A.E.; ZUCCA, C.P. litter production and turnover in basin mangrove forests in southwest florida. **Ecology**, Brooklyn, v. 67, n. 3, p. 670-683, 1986.

VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil formation**. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2002. 404 p.

VISSER, S.A. Comparative study on the elementary composition of fulvic and humic acids of aquatic origin and from soils and microbial substrates. **Water Research**, New York, v. 17, n. 10, p. 1393-1396, 1983.

WATANABE, A.; MCPHAIL, D.B.; MAIE, N.; KAWASAKI, S.; ANDERSON, H.A.; CHESHIRE, M.V. Electron spin resonance characteristics of humic acids from a wide range of soil types. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 36, n. 7, p. 981-990, 2005.

WEIL, J.A.; BOLTON, J.R.; WERTZ, J.E. **Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications**. New York: John Willey. 1994. 568 p.

3 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR, RPE E FTIR DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DO SOLO DE MARISMAS ESPANHOLAS (GALÍCIA E VALÊNCIA)

Resumo

Os ácidos húmicos (AHs) extraídos do solo de uma marismas da Galícia–ES sob *Spartina maritima* (GSp), *Juncus maritmus* (GJc) e *Phragmites australis* (GPh) e do solo de uma marisma da região de Valência–ES, sob *Phragmites australis* (VPh) e *Scirpus maritmus* (VSc) foram estudados por meio da composição elementar (C, N, H, S, O), da espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e da espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os teores de carbono total (CT), nitrogênio total (NT), enxofre total (ST), o pH e o Eh de campo dos solos também foram avaliados. A maior adição de biomassa e o ambiente permanentemente inundado ocasionaram os maiores teores de CT, NT, ST, relação C/N e os maiores valores de pH do solo da marisma de Valência em relação as marismas da Galícia. Já a menor frequência de inundação e a maior atividade das plantas ocasionaram os maiores valores de Eh e menores de pH na camada superficial do solo sob GJc em relação a SSp na marisma da Galícia. Em relação aos AHs, o ambiente predominantemente redutor dos solos estudados ocasionou um maior teor de N e S nos AHs extraídos de seus solos em relação aos AHs derivados de solos de ecossistemas terrestres e derivados do ambiente marinho. Além disso, a presença de uma MO mais recalcitrante, provavelmente ocasionou a maior relação C/N nos AHs do solo da marisma de Valência em relação às demais marismas estudadas. O ambiente predominantemente redutor também ocasionou uma menor concentração de radicais livres orgânicos do tipo semiquinona (CRLS) nos AHs extraídos das marismas estudadas, sugerindo uma menor humificação de sua MOS em relação aos AHs derivados de solos terrestres, enquanto que tanto a grande adição de biomassa quanto o ambiente permanentemente inundado (anaeróbico) ocasionaram a menor CRLS nos AHs extraídos do solo das marismas de Valência e do solo sob *Phragmites* na Galícia em relação aos AHs extraídos do solo sob *Spartina* e *Juncus* (Galícia). A adição de uma biomassa fresca e lábil provavelmente foi responsável pela menor CRLS observada nos AHs extraídos da camada superficial dos solos estudados, sugerindo uma menor humificação da MOS dessas camadas, entretanto, tanto o ambiente redutor quanto a contribuição de uma MOS mais humificada de origem terrestre podem ter contribuído com a maior CRLS das camadas subsuperficiais do solo e nos AHs extraídos do solo sob *Spartina*. Além disso, entre as amostras que apresentaram maior CT (GJc, GPh, VPh e VSc), os AHs da camada subsuperficial de VSc foram os que apresentaram a maior CRLS, o que sugere uma maior recalcitrância para a MOS sob *Juncus* (VSc) da marisma de Valência em relação as demais amostras. Os espectros de FTIR não apresentaram variação significativa no conjunto de grupos funcionais presentes nos AHs extraídos do solo entre os diferentes tipos de vegetação e condições de redução do solo das áreas de estudo.

Palavras-chave: Matéria orgânica do solo; Solos estuarinos; Substâncias húmicas

Abstract

Chemical and spectroscopic characterization of the humic acids extracted from Spanish salt marshes (Galicia and Valencia)

The humic acid (HAs) extracted from Spanish salt marsh soils under *Spartina maritima* (GSp), *Juncus maritimus* (GJc) and *Phragmites australis* (Galicia), and under *Phragmites australis* (VPh) and *Scirpus maritimus* (VSc; Valencia) were investigated by elemental analysis (C, N, H, S, O), electronic paramagnetic resonance (EPR) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The total carbon (TC), total nitrogen (TN), total sulfur (TS), and field pH and Eh of the soils also were analyzed. The great biomass input and the permanently inundated soils caused the highest CT, NT, ST, C/N ratio and soil pH to the Valencian salt marsh soils (VPh and VSc); whereas the lower frequency of tidal flooding and the plant activity seem to cause the higher Eh and the lower pH values to the surface soil layer under GJc than the soil under SSp in the Galician salt marsh. The predominantly soil reduction condition caused a higher N and S content in the HA under study than the HA derived from terrestrial soils and marine environments. In addition, a more recalcitrant organic matter probably caused the highest C/N ratio of the HA derived from the Valencian salt marsh soils. The anaerobic environment also caused the lower semiquinone-type free radicals (SFR) content in the HA under study than the HA derived from terrestrial soils suggesting the presence of a less humified organic matter (OM) in the former; whereas the great biomass input and the anaerobic soil environment caused the lower SFR content in the HA extracted from the Valencian and *Phragmites* (GPh) soil than the HA extracted from the soil under *Spartina* and *Juncus* (Galicia). The input of a more labile and fresh OM probably caused the lower SFR content in the HA derived from the surface soil layers; however, the more anoxic environment, as well as the contribution of a more humified OM derived from terrestrial soils also can contribute with the highest SFR content in subsurface soil layers. In addition, among the samples with the highest CT (GJc, GPh, VPh e VSc), the SFR content was higher to the HA extracted from the subsurface layers of the soil under VSc, suggesting that the SOM derived from the Valencian salt marsh were those with the most recalcitrant SOM (highest CRLS and C/N ratio). The FTIR spectra were very similar among the samples and it was not possible verify variations in the set of functional groups present in the HA extracted from the salt marsh soils under study.

Keywords: Soil organic matter; Estuarine soils; Humic substances

3.1 Introdução

As marismas são ecossistemas estuarinos que ocorrem nas regiões costeiras com clima variando de sub-tropical a frio e diferenciam-se dos ecossistemas manguezais, que ocorrem na região tropical, por serem colonizadas essencialmente por vegetação herbácea (LONG; MASON, 1983; ALLEN, 2000).

As marismas, assim como os manguezais, também são caracterizadas por serem grandes produtores primários (LONG; MASON, 1983), destacando-se pelas várias funções exercidas no ecossistema estuarino e por serem muito importantes no ciclo global do carbono, apresentando um seqüestro médio aproximado de $0,572 \text{ Mg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (CHMURA et al., 2003).

Entretanto, mesmo as marismas abrangendo uma área considerável no mundo (2,2 M ha) e sabendo-se de sua importância ambiental e da importância de sua MOS ao ecossistema estuarino e indiretamente ao homem, poucos estudos químicos e espectroscópicos envolvendo a matéria orgânica do solo (MOS) e ou as substâncias húmicas (SHs) produzidas no solo destes ecossistemas têm sido realizados (ALBERTS et al., 1988; FILIP; ALBERTS; 1988; FILIP; ALBERTS, 1989; FILIP; ALBERTS, 1994; ALBERTS; TAKÁCS, 1999; MENDONÇA; ARMANDO; SANTOS, 2004; OTERO et al., 2007; SANTIN et al., 2008), o que limita o entendimento da sua dinâmica nesses ambientes.

As características da MOS estão diretamente relacionadas à vegetação e as características e composição das SHs extraídas do solo destes ecossistemas, também refletirão as adições vegetais, principalmente na parte abrangida pela sua rizosfera (STEVENSON, 1994). Por exemplo, Filip et al. (1988) verificaram significativas contribuições de compostos alifáticos e menores contribuições de compostos nitrogenados (proteínas) oriundos da vegetação nos ácidos húmicos (AHs) extraídos do solo de uma marisma sob *Spartina alterniflora*; Mendonça, Armando e Santos (2004) observaram uma maior incorporação de carboidratos e proteínas por parte da vegetação, principalmente nos AHs extraídos da camada superficial do solo de uma marisma sob *H. portulacoides*; e Goñi e Thomas (2000), estudando as características da MOS em florestas de carvalhos + pinus e do solo de uma marisma sob *Juncus* e *Spartina*, verificaram que a composição da matéria orgânica derivada das plantas também se refletiu nas características/composição da MOS, principalmente nos compostos derivados da lignina (guaiacóis, siringóis e fenóis).

No entanto, a maioria dos estudos encontrados ou foram realizados em marismas norte americanas, as quais são dominadas quase que exclusivamente por *Spartina alterniflora*, ou no solo sob um único tipo de vegetação (MENDONÇA; ARMANDO; SANTOS, 2004; OTERO et al., 2007; SANTIN et al., 2008), o que limita o entendimento da contribuição de espécies vegetais tais como a *Phragmites australis*, o *Juncus maritimus*, a *Spartina maritima* e o *Scirpus*

maritimus, as quais também são espécies vegetais típicas de marismas, principalmente as européias (SÁNCHEZ et al., 1998, ALLEN, 2000; SANTIN et al., 2008).

As adições orgânicas oriundas da vegetação também podem influenciar diretamente os processos biogeoquímicos que ocorrem nos solos deste tipo de ecossistema, pois a sua decomposição nesses ambientes geralmente é realizada através da respiração anaeróbica, onde a presença de uma MO facilmente decomponível é essencial à atividade microbiana e, portanto, na dinâmica do Fe, do S e do Mn nos ecossistemas costeiros (HINES; KNOLLMEYER; TUGEL; 1989; PARKES et al., 1989; OTERO; MACIAS, 2002a; OTERO; MACIAS, 2002b).

Ainda, as condições de oxi-redução do solo desses ecossistemas, assim como observado para os ecossistemas manguezais, também pode ser influenciado pela atividade das plantas, as quais oxidam a sua rizosfera para evitar o efeito tóxico de substâncias produzidas durante o processo de redução tais como o Fe^{+2} , o Mn^{+2} e o HS^{-1} , alterando conseqüentemente, as condições de oxidação da MOS, isto é, do meio anóxico ($\text{Eh} < 100\text{mV}$) para o subóxico ($100 < \text{Eh} < 300\text{ mV}$) e óxico ($\text{Eh} > 300\text{ mV}$).

Assim, com base nas hipóteses de que tanto as diferentes espécies vegetais típicas de marismas européias, por incorporam diferentes compostos orgânicos em seus solos, quanto às variações nas condições de oxi-redução encontradas no solo desses ecossistemas podem alterar às características e/ou composição dos AHs extraídos de seus solos, este estudo teve como objetivos avaliar química e espectroscopicamente o efeito da matéria orgânica (MO) derivada das plantas e das condições de oxi-redução do solo nas características/composição dos AHs extraídos do solo de duas marismas espanholas (Galícia e Valência).

Para tanto, as variações na composição elementar (C, N, H, S, O), na concentração de radicais livres semiquinona (CRLS) e nos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos AHs extraídos do solo sob *Spartina maritima*; *Juncus maritimus*; e *Phragmites australis* de marismas da região da Galícia – ES e do solo sob *Phragmites australis* e *Scirpus maritimus* de uma marisma da região de Valência – ES foram analisadas. Além disso, as características gerais do solo como o carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), enxofre total (ST), teor de carbonatos e os valores de pH e Eh de campo do solo em cada tipo de vegetação também foram avaliados.

3.2 Desenvolvimento

3.2.1 Material e métodos

3.2.1.1 Área de estudo

Na costa atlântica espanhola, na Península Ibérica, as marismas estudadas foram as da Ría de Betanzos, localizada na cidade de Betanzos, e a do Parque Natural de Corrubedo (PNC), localizada na cidade de Ribeira, ambas na Província de A Coruña, Galícia (Figura 3.1). O Clima em ambos os locais é classificado como sendo do tipo Csb pela classificação de Köppen-Geiger (PEEL; FINLAYSON; McMAHON, 2007), isto é, temperado e úmido com verão temperado. Na região de Betanzos a precipitação anual média é de 1000 mm, concentrada nos meses de outono e inverno; a temperatura média anual é de 13 °C, variando durante o inverno de 5 °C a 10 °C, e no verão de 15 °C a 20 °C. No PNC, a temperatura média anual é de 18,5 °C no verão e de 9,5 °C no inverno e a precipitação média anual é de 1200 mm (VILAS et al., 1991).

Na costa mediterrânea espanhola, em Valência, a marisma estudada localiza-se no Parque Natural da Albufera (PNA), o qual está localizado a 15 km ao sul da cidade de Valência (Figura 3.1). O clima na região é tipicamente mediterrânico sendo classificado como Bsk pela classificação de Köppen-Geiger (PEEL; FINLAYSON; MCMANON, 2007), apresentando uma temperatura média anual de 17 °C, variando de 10,3 °C a 24,5 °C, enquanto a precipitação média anual é de 432 mm com uma média mínima e máxima de 7 mm e 87 mm nos meses de julho e outubro, respectivamente (RUBIO; SÁNCHEZ; FORTALEZA, 1996). Entre os meses de novembro e fevereiro o nível das águas do PNA, fica em torno 0,5 – 0,6 m acima do nível médio do mar, cobrindo grande parte das terras do parque, pois é controlado por um sistema de comportas instaladas em três canais ao longo do parque que se conectam com o Mar Mediterrâneo.

Figura 3.1 – Localização das marismas espanholas estudadas

3.2.1.2 Amostragem

Na Ría de Betanzos, a amostragem foi realizada durante a maré baixa em março de 2006, sendo amostrados os solos sob dois tipos de vegetação: o primeiro foi um Typic Sulfaquent (NRCS, 1999) sob *Spartina maritima* (GSp); e o segundo foi um Typic Hydraquent (NRCS, 1999) sob *Juncus maritimus* (GJc), os quais são fisiograficamente considerados como marisma baixa e alta, respectivamente.

Marismas baixas são aquelas inundadas duas vezes ao dia pelas marés devido ao seu nível topográfico ser inferior ao nível máximo da maré de quadratura, ou seja, da maré ocorrente nas luas crescente e minguante, enquanto que às marismas altas, devido ao seu nível topográfico mais

elevado, são aquelas inundadas totalmente somente nas marés de sizígia, isto é, nas marés que ocorrem durante as luas cheia e nova (LONG; MASON, 1983).

No PNC, a amostragem foi realizada em Typic Sulfisaprist (OTERO; MACIAS, 2001) sob *Phragmites australis* (GPh); e no PNA, foi amostrado um Hydric Haplohemists (NRCS, 1999) sob duas vegetações distintas: o primeiro sob *Phragmites australis* (VPh) em um local chamado de “*Mata del Fang*”; e o segundo sob *Scirpus maritimus* (VSc) em um local chamado de “*Mata de Sant Roc*”.

Foram coletados 3 tubos de acrílico (20 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento) no solo sob GSp. Entretanto, devido ao intenso sistema radicular nos primeiros 20 cm no solo sob GJc, GPh, VPh e VSc, a amostragem foi realizada em uma mini-trincheira no solo sob GJc e VPh, enquanto que no solo sob GPh e VSc a amostragem foi realizada com um trado de caneco. Depois de coletados, os tubos contendo as amostras de GSp foram tampados nas duas extremidades e o restante das amostras foram armazenadas em sacos plásticos e transportadas para o laboratório, onde foram secas em estufa a 50 °C, moídas e passadas em peneira de malha de 2 mm. As profundidades de amostragem foram de 0 – 20 cm (1), 20 – 40 cm (2) e 40 – 60 cm (3) para as amostras de Valência e de 0 – 20 cm e 40 – 60 cm para as amostras da Galícia, exceto GPh, onde foi coletado somente na profundidade de 0 – 20 cm.

3.2.1.3 Caracterização geral do solo

O potencial redox (Eh: mV) e o pH do solo no campo, os teores de CT, NT e ST foram realizados de acordo com o item 2.2.1.3. Nas amostras que deram resultado positivo para carbonatos com HCl 1 M (Valência), o teor de CaCO₃ equivalente foi determinado por titulação de acordo com a metodologia descrita em Embrapa (1997).

3.2.1.4 Extração, purificação e determinação do teor de cinzas dos ácidos húmicos (AHs)

A extração e purificação dos AHs foi realizada de acordo com o item 2.2.1.4

3.2.1.5 Caracterização dos AHs

3.2.1.5.1 Composição elementar

A composição elementar dos AHs foi realizada de acordo com o item 2.2.1.5.1

3.2.1.5.2 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE):

Os espectros de RPE e a concentração dos radicais livres semiquinona (CRLS) dos AHs foram obtidos de acordo com o item 2.2.1.5.2

3.2.1.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram adquiridos de acordo com o item 2.2.1.5.3

3.2.2 Resultados e discussão

3.2.2.1 pH e Eh do solo

Os valores de pH e Eh do solo das marismas estudadas é mostrado na Tabela 3.1. Nas marismas da Galícia, os valores de pH do solo variaram de 5,8 (SJc1) a 7,1 (GSp3), isto é, de levemente ácido a neutro e de 6,7 (VSc1) a 7,8 (VPh3), isto é, de neutro a básico, respectivamente, nas marismas de Valência. Os valores de pH do solo também apresentaram um leve aumento em profundidade, exceto em GSp, onde permaneceu constante em profundidade.

Os valores de Eh nas marismas da Galícia, variaram de anóxico ($Eh < 100$ mV) a óxico (> 300 mV), sendo observadas condições subóxicas ($100 \text{ mV} < Eh < 300 \text{ mV}$) a óxicas nas camadas superficiais do solo sob GJc e SSp e condições de extrema redução em profundidade no solo sob GSp (-95 mV).

Tabela 3.1 – Valores de pH e Eh de campo, teores de carbono total (CT), nitrogênio total (NT), carbonato de cálcio equivalente (CaCO_3), relação C/N e enxofre total (ST) do solo das marismas estudadas (Média de duas repetições)

Amostras	pH	Eh	CT	CaCO_3%.....	NT	C/N	ST %
Marisma da Galicia – ES							
SSp1	7,0	214,0	2,6 (0,01) (1)	...	0,2 (0,00)	13,3 (0,22)	0,9 (0,01)
SSp3	7,1	-95,0	2,6 (0,03)	...	0,2 (0,00)	12,8 (0,08)	1,0 (0,03)
SJc1	5,8	380,0	12,5 (0,03)	...	0,8 (0,00)	16,3 (0,05)	0,3 (0,03)
SJc3	6,0	220,0	2,9 (0,08)	...	0,2 (0,01)	13,7 (0,38)	0,1 (0,00)
GPh1	6,8	234,0	27,0 (0,00)	...	2,0 (0,02)	13,3 (0,25)	1,0 (0,01)
Marima de Valência – ES							
VPh1	7,1	...	21,5 (0,18)	24,1 (0,51)	1,5 (0,02)	14,2 (0,08)	0,6 (0,06)
VPh2	7,2	...	24,9 (0,05)	9,5 (0,23)	1,7 (0,01)	14,4 (0,03)	1,7 (0,03)
VPh3	7,8	...	28,3 (0,02)	8,9 (0,62)	1,7 (0,01)	16,4 (0,05)	1,8 (0,01)
VSc1	6,7	...	37,6 (0,46)	10,2 (0,01)	2,3 (0,06)	16,0 (0,24)	2,1 (0,02)
VSc2	7,1	...	38,0 (0,05)	6,5 (0,11)	1,9 (0,04)	20,5 (0,36)	1,1 (0,03)
VSc3	7,4	...	37,0 (0,35)	6,2 (0,05)	1,8 (0,01)	20,6 (0,03)	1,2 (0,03)

Nota – Sinais convencionais utilizados:

... Dado numérico não disponível

⁽¹⁾ Valores entre parênteses significam o desvio padrão da média (s)

Segundo Sánchez et al. (1998), Otero e Macias (2002a) e Otero e Macias (2002b), os valores de pH neutro e as condições de extrema redução, neste caso encontrada para GSp3, são ocasionados pelo fato de a saturação produzida pelas marés reduzir a taxa de difusão do O_2 no solo fazendo com que os microorganismos passem a utilizar outros elementos tais como o NO_3^- , os oxi-hidróxidos de Fe e Mn e, especificamente no caso das marismas, o SO_4^{2-} (sulfato redução) como aceptores de elétrons durante a decomposição da MOS (Tabela 3.2), consumindo prótons e liberando oxidrilas (OH^-) ao meio, podendo ocorrer a formação de minerais autigênicos poucos estáveis como a Greigita (Fe_3S_4) e a Mackinawita (FeS), constituintes da fração sulfetos voláteis em meio ácido (AVS), ou então, a síntese de pirita (Fe_2S), considerada o produto final e mais estável do processo da redução bacteriana de sulfatos (VAN BREEMEN; BUURMAN, 2002).

Tabela 3.2 – Principais reações de redução que ocorrem em solos saturados e comportamento do pH do solo

	Eh (mV)	Reação de redução
1	+800	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$
2	+430	$2NO_3 + 12H^+ + 10e^- \leftrightarrow N_2 + 6H_2O$
3	+410	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Mn^{+2} + 2H_2O$
4	+130	$Fe(OH)_3 + e^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$
5	-200	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \leftrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$
6	-490	$SO_3^{2-} + 6H_2O + 3e^- \leftrightarrow S^{2-} + 6OH^-$

Fonte: Ponnampertuma (1972)

Assim como observado para os manguezais na seção 2.2.2.2, as condições de redução variando de óxicas a subóxicas e os menores valores de pH observados nas camadas superficiais do solo deste tipo de ecossistema, principalmente sob *Juncus* (GJc1), também podem ser explicados pela atividade das plantas, as quais oxidam a sua rizosfera e, conseqüentemente, a pirita e os sulfetos menos estáveis (Eq. (1), (2) e (3); SÁNCHEZ et al., 1998; OTERO; MACÍAS, 2002a, 2003; OTERO et al., 2006). Além disso, por GJc ser considerado uma marisma alta, isto é, somente inundada durante as marés de sizígia, também apresentam uma condição de solo mais aerada e, portanto, valores de pH mais ácidos e condições mais óxicas do solo.

3.2.2.2 CT, NT, CaCO₃, relação C/N e ST do solo

Os valores de CT, CaCO₃, NT, ST e relação C/N do solo das marismas estudadas também são apresentados na Tabela 3.1. O CT variou de 2,6 % (GSp1) a 27,0 % (GPh1), nas marismas da Galícia e de 21,5 % (VPh) a 38,0 % (VSc2) nas marismas de Valência. Analisando cada área de estudo separadamente, em ordem decrescente o CT decresceu na ordem GPh > GJc > GSp nas marismas da Galícia, enquanto que nas amostras de Valência a ordem foi VSc > VPh. Além disso, também foi observado uma diminuição do CT em profundidade para GJc e VSc e a presença de CaCO₃ no solo das amostras de Valência, o qual variou de 6,2 % (VSc3) a 24,1 % (VPh1). O teor de carbonatos também foi maior em VPh e diminuiu em profundidade em ambos os perfis estudados.

Levando em consideração que o CaCO₃ contém aproximadamente 14 % de C, aproximadamente de 0,9 % a 3,5 % do CT do solo pode ser considerado como carbono inorgânico, o que faz com de 83 % (VPh1) a 98 % do CT (VPh2 – VSc3) seja de origem orgânica nas amostras de Valência. A presença de carbonatos no solo dessa marisma pode ser explicada tanto pela geologia local, a qual é formada basicamente por rochas calcárias, quanto pela presença de conchas de moluscos oriundas do Mar Mediterrâneo nos solos sob VPh e VSc (DELGADO et al., 1998).

Mesmo considerando a diferente contribuição de carbonatos e as variações na adição de biomassa por parte da vegetação, o maior CT verificado no solo sob VPh, VSc e GPh também deve estar sendo ocasionado pelo fato destas vegetações ocorrerem em lagunas, permanecendo com o solo saturado praticamente durante o ano todo, o que condiciona um ambiente anaeróbico no solo, o qual por ser menos eficiente na decomposição da MOS, favorece o seu acúmulo. Já o aumento do CT em profundidade para VSc provavelmente está relacionado por variações na sucessão de vegetações durante a sua formação, pois foi encontrado neste local, a partir de 20 cm de profundidade, uma grande quantidade de restos mal decompostos de *Phragmites australis*.

O NT variou de 0,2 % (GSp) a 2,0 % (GPh) nas marismas da Galícia e de 1,5 % (VPh1 a VSc1) a 2,3 % nas marismas de Valência. Nas marismas da Galícia, os maiores teores de NT foram observados para as amostras superficiais, exceto em GSp, onde o NT praticamente não variou em profundidade. Já nas marismas de Valência o NT foi muito similar em profundidade para VPh e diminuiu para VSc.

Geralmente, a dinâmica do N está relacionada à dinâmica do carbono (BRADY; WEIL, 2008), o que também parece ocorrer nas marismas em estudo, pois foi observada correlação positiva e altamente significativa entre os teores de CT e NT do solo (0,950; $p < 0,01$; $n=12$). Desta forma, os locais estudados com maior CT também apresentaram maior NT.

O teor de ST do solo variou de 0,1 % (GJc3) a 1,0 % (GSp3 e GPh1) nas marismas da Galícia e de 0,5 % (VPh1) a 2,1 % (VSc1) nas marismas de Valência. Para as marismas da Galícia o ST decresceu na ordem $GSp \approx GPh > GJc$, enquanto que nas marismas de Valência, o ST foi maior em VSc. Além disso, o ST diminuiu em profundidade para VSc e aumentou em VPh.

Especificamente no caso das amostras da Galícia, por GSp ser uma marisma baixa e, portanto mais freqüentemente inundada pela maré, provavelmente existe neste local um maior aporte de SO_4^{2-} oriundo da água do mar, condicionando provavelmente uma maior formação de sulfetos no solo (principalmente pirita) e, conseqüentemente, os maiores teores de ST em relação a GJc. Já entre GPh e GJc, bem como nas marismas de Valência, provavelmente a adição de biomassa por parte da vegetação no solo esteja ocasionando o maior teor de ST nestas amostras, pois uma correlação positiva entre os teores de CT e ST do solo (0,610; $p < 0,05$; $n=11$) e entre o NT e ST (0,770; $p < 0,05$; $n=11$) também foram observadas entre as amostras, sugerindo que grande parte da dinâmica do S no solo, assim como observado para a do N, também está diretamente relacionada à dinâmica da MOS. Assim, as amostras com maior CT e NT também apresentaram os maiores teores de ST do solo.

Especificamente no caso do NT, sua correlação com o ST pode ser explicada pelo fato do S ser constituinte de vários aminoácidos tais como a metionina, cisteína, cistina, entre outros, bem como constituinte de várias proteínas responsáveis pela fotossíntese e fixação do N no solo (BRADY; WEIL, 2008). Assim, os teores absolutos de S no solo se relacionam como os teores de C orgânico, sendo considerado que todos os fatores que afetam a dinâmica do C e do N, também afetam a dinâmica do S no solo (STEVENSON, 1994).

A relação C/N do solo variou de 12,8 (GSp3) a 16,3 (GJc1) nas marismas da Galícia e de 14,2 (VPh1) a 20,6 (VSc3) nas marismas de Valência. Nas marismas da Galícia a relação C/N foi muito similar entre os diferentes tipos de vegetação e profundidade, exceto na camada superficial do solo sob GJc, onde foi mais elevada. Já as marismas de Valência apresentaram maiores valores da relação C/N em relação às amostras da Galícia e o solo sob VSc apresentou maior relação C/N do que VPh.

A relação C/N se correlacionou positivamente com o CT (0,720; $p < 0,05$; $n=12$), sugerindo uma maior influência da vegetação e uma MOS mais recalcitrante no solo sob VPh, VSc, GPh e GJc1 (maior relação C/N) e a presença de uma MOS mais estável e humificada no solo sob GSp e em profundidade do solo sob Juncus, isto é, em GJc3 (menor relação C/N; STEVENSON, 1994).

3.2.2.3 Composição elementar dos AHs

A composição elementar dos AHs extraídos dos solos das marismas estudadas é apresentada na Tabela 3.3 e seus valores, bem como os valores das razões atômicas H/C e O/C e a relação C/N observados para os AHs estão dentro da faixa de valores geralmente citados na literatura para AHs extraídos tanto do solo de ecossistemas terrestres quanto da água e sedimentos de ambientes marinhos (STEELINK, 1985; RICE; MACCARTHY, 1991; STEVENSON, 1994; GIOVANELLA et al., 2004; SIERRA et al., 2005; ROSA et al., 2005).

Tendências claras na composição elementar (C, N, H, S e O) entre os diferentes tipos de vegetação e profundidades do solo não foram observadas. No entanto, em comparação com os AHs derivados de solos de ecossistemas terrestres, os AHs estudados apresentaram um maior teor de N e S (Tabela 3.3).

O maior teor de N provavelmente está relacionado ao ambiente redutor, o qual é menos eficiente na decomposição da MOS, permitindo desta forma, a preservação dos compostos nitrogenados no solo da área de estudo e a sua incorporação nos AHs através de reações de condensação envolvendo açúcares e aminas reduzidas com fenóis, quinonas e outros compostos aromáticos (STEVENSON, 1994).

O teor de S dos AHs também foi similar aos resultados obtidos por Alberts et al. (1988), Filip e Alberts (1988); Mendonça et al. (2004) e Santin et al. (2008), os quais também

observaram incorporação de S nos AHs extraídos do solo das marismas estudadas. Em ambientes redutores como as marismas, o enriquecimento de suas SHs em S ocorre via reações do enxofre reduzido (principalmente na forma H_2S) com a MOS, liberando vários compostos organosulfurados no meio (e.g. ALBERTS et al., 1988; FILIP et al., 1988; SANTIN et al., 2008).

Tabela 3.3 - Composição elementar (C, N, H, S, O), razão atômica H/C e O/C e relação C/N dos AHs extraídos das marismas estudadas e de solos de ecossistemas terrestres e marinhos

ecossistemas terrestres e marinhos								
Amostras	C	N	H	S	O	C/N	H/C	O/C
	%							
Marismas da Galícia, ES								
GSp1	53,0	4,9	5,4	2,1	34,6	10,7	1,2	0,5
GSp3	54,2	5,3	5,4	2,3	32,8	10,2	1,2	0,5
GJc1	47,2	4,0	5,1	1,7	42,0	11,8	1,3	0,7
GJc3	54,0	4,7	5,1	1,5	34,6	11,4	1,1	0,5
GPh1	51,3	4,8	5,4	2,9	35,6	10,7	1,3	0,5
Marismas de Valência, ES								
VPh1	52,7	5,5	5,6	2,0	34,2	9,5	1,3	0,5
VPh2	53,1	4,8	5,8	3,1	33,2	11,1	1,3	0,5
VPh3	51,8	4,5	5,6	3,2	34,9	11,5	1,3	0,5
VSc1	51,5	4,7	5,1	3,7	35,0	10,9	1,2	0,5
VSc2	52,1	4,0	5,1	3,7	35,2	13,2	1,2	0,5
VSc3	53,3	3,3	5,2	4,1	34,1	16,1	1,2	0,5
Teores médios para outros ecossistemas (1)								
Solos	55,4	3,6	4,8	0,8	36,0	15,4	1,0	0,5
Marinho	56,3	3,8	5,8	3,1	31,7	14,8	1,2	0,4

(1) Fonte: Rice e MacCarthy (1991)

No entanto, considerando que o ST se correlacionou positivamente com o CT do solo e que grande parte do S nos solos estudados parece ocorrer na forma orgânica, é possível que os maiores teores de S observados nos AHs do solo sob GJc1, VPh1, VPh e Vsc (> CT), seja um reflexo do maior CT observado nestas áreas. Neste caso, a correlação positiva observada entre o teor de S dos AHs e os teores de CT e ST do solo parece lógica (Figura 3.2). Teores mais elevados de S dos AHs em profundidade também foram observados e provavelmente devem ter sido ocasionados pelo o ambiente mais redutor (mais anóxico) geralmente encontrado nas camadas subsuperficiais do solo deste tipo de ecossistema.

Figura 3.2 – Correlações entre o teor de S dos AHs e o **(a)** carbono total do solo (CT) e o **(b)** enxofre total do solo (ST) das marismas estudadas sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades

Em relação às razões atômicas H/C, O/C e relação C/N dos AHs, Rosa, Rocha e Furlan (2000) e Rosa et al. (2005) explicam que o processo de decomposição geralmente leva ao acúmulo de estruturas fenólicas derivadas da lignina no solo, as quais dificilmente são degradadas em relação a proteínas e polissacarídeos, sendo assim as razões atômicas H/C, O/C e a relação C/N dos AHs importantes indicadores da alifaticidade/aromaticidade e do nível de decomposição da MOS.

De um modo geral, mesmo às marismas sendo consideradas grandes produtores primários (ALLEN, 2003; CHMURA et al., 2003) e em seus solos predominar as condições de redução (SÁNCHEZ et al., 1998; OTERO; MACIAS, 2002a, b), os AHs extraídos do solo das marismas estudadas apresentaram uma razão atômica H/C e O/C similares aos AHs extraídos tanto da água e sedimentos de ecossistemas marinhos quanto do solo de ecossistemas terrestres (Tabela 3.3). Tendências claras na composição elementar entre as áreas de estudo e entre os diferentes tipos de vegetação e profundidades estudados também não foram observadas.

No entanto, foi observado uma maior relação C/N nos AHs extraídos do solo das marismas de Valência e do solo sob GPh, sugerindo uma MO mais recalcitrante no solo destes locais de estudo em relação aos AHs extraídos do solo sob *Spartina* (GSp) e *Juncus* (GJc). A maior recalcitrância da MOS destas amostras, principalmente no solo sob VPh, também foi confirmada através da pirólise-cromatografia gasosa/espectrometria de massas no capítulo 4. Desta forma, assim como observado para a *Rhizophora* e *Avicennia* no capítulo anterior, também foi observada

uma constituição mais lignificada e fenólica para as amostras sob *Juncus* (VSc) e *Phragmites* da marisma de Valência e em GPh na marisma da Galícia (Ver figuras 4.2 e 4.3b).

3.2.2.4 RPE

Os espectros de RPE dos AHs extraídos dos solos das marismas de Valência-ES nas diferentes profundidades do solo encontram-se na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Espectro típico dos AHs extraídos dos solos das marismas de Valência-ES sob diferentes tipos de vegetação e profundidades: **a)** solo vegetado por *Phragmites australis* (VPh); e **b)** solo vegetado por *Scirpus maritimus* (VSc)

O valor g , o qual fornece informações a respeito da natureza química da espécie que contém o elétron desemparelhado, variou de 2,003 a 2,004 e a largura de linha (ΔH), a qual está relacionada com o grau de liberdade da molécula no meio e ao seu grau de interação com as moléculas vizinhas, variou de 3,42 G (VSc3) a 4,77 G (VPh1), sendo considerados típicos de radicais livres orgânicos do tipo semiquinona conjugados a uma rede aromática (SENESI, 1990; MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETTA, 1994).

A CRLS das amostras é apresentada na Figura 3.4 e variou de 2,5 spins $(gC)^{-1} \times 10^{17}$ (VPh1) a 14,7 spins $(gC)^{-1} \times 10^{17}$ (GSp3), sendo seu valor médio observado nas áreas de estudo $(6,3 \pm 3,1 \text{ spin } (gC)^{-1} \times 10^{17})$ inferior à CRLS média geralmente encontrada na maioria dos estudos envolvendo AHs extraídos de solos de ecossistemas terrestres (STEVENSON, 1994;

MARTIN-TETO; ANDRIULLO; TRAGHETTA, 1994; MARTIN-NETO; ROSELL; SPOSITO, 1998; GONZÁLEZ-PÉREZ, et al., 2004; SAAB; MARTIN-NETO et al., 2004; ROSA et al., 2005; WATANABE et al., 2005).

Figura 3.4 – Concentração de radicais livres do tipo semiquinona (CRLS) nos AHs extraídos dos solos das marismas da Galícia e Valência sob diferentes tipos de vegetação e profundidades

Considerando que a CRLS tem sido associada ao grau de humificação da MOS (MARTIN-TETO; ANDRIULLO; TRAGHETTA, 1994; BAYER et al., 2006), este resultado indica na média um menor grau de humificação da MOS das marismas estudadas em relação à MOS derivada de solos de ecossistemas terrestres. Além disso, a CRLS foi menor nas camadas superficiais do solo (Figura 3.4), o que está de acordo com o que geralmente é observado na literatura para solos de ecossistemas terrestres, e com a área do manguezal estudado (Seção 2.2.2.4), onde a adição de uma MO fresca e lábil por parte da vegetação foi a principal responsável pela redução da CRLS em superfície (PINHEIRO-DICK et al., 2005; MARTIN-NETO; ROSELL; SPOSITO, 1998; MILORI et al., 2006).

Entre os diferentes locais estudados, a menor CRLS observada nas marismas de Valência (VPh e VSc) e do PNC (GPh) provavelmente foi ocasionada pelo fato de essas marismas estarem localizadas em lagunas e seus solos permanecerem inundadas quase que permanentemente. Este

tipo de ambiente desfavorece a decomposição da MOS (decomposição anaeróbica) em relação à marisma da Ría de Betanzos (GSp e GJc), a qual sofre eventual aeração quando são drenadas durante a maré baixa (condições subóxicas a óxicas; Tabela 3.1).

No entanto, como às marismas são ambientes de sedimentação, a maior CRLS observada nas amostras provenientes do solo sob *Spartina* (GSp), bem como o aumento da CRLS em profundidade nos demais locais estudados, também podem ter sido ocasionados por um menor grau de mistura entre a MO derivada da vegetação local e o material orgânico mais humificado de origem terrestre previamente depositado no solo das áreas de estudo durante o processo de sedimentação.

Mendonça, Armando e Santos (2004), também sugeriram o mesmo ao observarem uma maior humificação nos AHs extraídos de zonas não vegetadas e em profundidade nas zonas vegetadas da marisma estudada. Assim como observado para os manguezais, a análise dos AHs extraídos dos sedimentos (zona não vegetada) depositados próximos ao solo vegetado por *Spartina* (GSp) na Ría de Betanzos responderia essa questão, mas essa informação também não está disponível.

Além disso, observou-se também um aumento da CRLS à medida que diminuiu a relação C/N dos AHs. No entanto, não foi observada correlação entre estes índices, o que provavelmente ocorre devido a MOS ser formada em diferentes ambientes de decomposição entre as áreas de estudo e/ou ser de origem diferente no solo sob GSp e em GJc3 (terrestre?).

3.2.2.5 FTIR

Os espectros de FTIR dos AHs extraídos do solo sob os diferentes tipos de vegetação das marismas estudadas encontram-se na Figura 3.5 e um resumo das principais bandas de absorção observadas nos espectros é aprestando na Tabela 3.4. As diferentes bandas de absorção observadas nos espectros foram identificadas de acordo com Schnitzer e Khan (1978), MacCarthy e Rice (1985), Filip e Alberts (1988); Filip et al. (1988); Stevenson (1994), Giovanela et al. (2004), entre outros.

Figura 3.5 – Espectros de FTIR dos AHs extraídos do solo das marismas estudadas sob diferentes tipos de vegetação e profundidade do solo: **a)** Galícia e **b)** Valência

Tabela 3.4 – Resumo das bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR dos AHs extraídos do solo da Ilha de Pai Matos sob os diferentes tipos de vegetação e profundidades do solo

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3400	H ligados a grupos OH e NH
3056	Estiramento C–H de grupos aromáticos
2920 a 2850	Estiramentos C–H assimétricos e simétricos de CH ₂ de cadeias alifáticas
1710	Estiramentos C=O de cetonas e de grupos COOH
1660	Estiramentos assimétricos C–O de íons COO ⁻ ; estiramentos C=C de anéis aromáticos e estiramentos C=O de grupos amida I
1540	Estiramento N–H de amidas II
1510	Deformações N–H de amidas II e estiramentos C=C de anéis aromáticos
1450	Deformação C–H de grupos CH ₂ e CH ₃
1418	Estiramentos simétricos C–O, deformação O–H e deformação C–O–H de grupos COOH e estiramento simétrico de íons COO ⁻
1384	Deformações O–H ou estiramentos C–O
1250	Estiramentos C–O e deformações de grupos COOH
1222	Estiramento simétrico C–O e deformação OH de COOH;
1126	Estiramento C–O de polissacarídeos
1038	Estiramento C–O de polissacarídeos ou de ligações Si–O de silicatos;
806	Impressão digital de grupos aromáticos

Mesmo a MOS das marismas estudadas sendo formada sob diferentes condições pedoambientais, o conjunto de grupos funcionais presentes nos espectros de FTIR dos AHs foram muito similares entre si, não sendo observadas variações significativas no conjunto de grupos funcionais presentes nas amostras entre as vegetações.

Apenas para os AHs de VPh foi observado uma maior absorção da banda a 1510 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída tanto a estiramentos C=C de anéis aromáticos quanto a deformações N–H de amidas II, e a presença de uma banda de absorção a 1126 cm⁻¹, a qual é atribuída a estiramentos C–O de polissacarídeos. Provavelmente a maior intensidade destas bandas de absorção estejam associadas ao ambiente menos favorável a decomposição e a maior recalcitrância (+lignina) da MOS nas marismas de Valência. Nas demais amostras, apenas variações na intensidade de absorção das diferentes bandas identificadas foi observado, no entanto, estas variações não foram lógicas em relação aos diferentes tipos de vegetação e condições de solo. Segue abaixo uma breve descrição destas variações.

Nas marismas da Galícia, os AHs sob GSp foram muito similares e pouca variação pode ser observada, mesmo o solo apresentando condições de extrema redução em profundidade. A

amostra GPh1 apresentou a maior e GJc3 a menor intensidade de absorção das bandas referente aos estiramentos C–H de alifáticos ($2920 - 2850 \text{ cm}^{-1}$), enquanto que na marisma de Valência, mesmo estas apresentando uma maior intensidade das bandas de absorção em relação as amostras da Galícia, exceto GPh1, tendências claras entre elas não foram observadas.

Algumas amostras (GPh1, VPh1 e VPh2) também apresentaram uma grande absorção da banda a 1660 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a estiramentos assimétricos C–O de íons COO^- ; a estiramentos C=C de anéis aromáticos e a estiramentos C=O de grupos amida I. Como a amostra GPh1 apresentou baixa intensidade da banda a 1540 cm^{-1} (estiramentos N–H de amida II) e as amostras de VPh apresentaram grande absorção a 1510 cm^{-1} , é possível que a maior intensidade da banda a 1660 cm^{-1} esteja relacionada a grande quantidade de lignina nessas amostras.

Uma menor absorção na região referente aos polissacarídeos (1038 cm^{-1}) foi observada nas amostras de *Spartina* (GSp) e em profundidade no solo sob *Juncus* (GJc3) em relação as demais amostras. Além das variações na adição de biomassa, a qual é refletida no teor de C do solo, este resultado deve estar relacionado às condições mais favoráveis à decomposição da MOS nos solos da Ría de Betanzos (GSp e GJc), gerando um consumo de carboidratos por parte dos microorganismos.

3.3 Conclusões

A maior adição de biomassa e o ambiente permanentemente inundado ocasionaram os maiores teores de CT, NT, ST, a maior relação C/N e os maiores valores de pH do solo da marisma de Valência e no solo sob *Phragmites* (GPh; Galícia) em relação ao solo sob *Spartina* e *Juncus* da marisma da Galícia. Já a menor frequência de inundação e a maior atividade das plantas ocasionaram os maiores valores de Eh e menores de pH na camada superficial do solo sob *Juncus* (GJc1) em relação ao solo sob *Spartina*.

Tendências claras na composição elementar dos AH entre os diferentes tipos de vegetação, profundidades do solo e áreas de estudo não foram observadas. Entretanto, o ambiente redutor do solo ocasionou um maior teor de N e S nos AHs estudados em relação aos AHs derivados de solos terrestres. Tendências claras nas razões atômicas H/C e O/C também não foram observadas, entretanto, provavelmente a presença de uma MO mais recalcitrante pode ter ocasionado a maior

relação C/N nos AHs do solo das marismas de Valência (VPh e VSc) e sob *Phragmites* (GPh) na marisma da Galícia.

O ambiente permanentemente inundado e a adição de biomassa fresca e lábil ocasionaram a menor CRLS nos AHs extraídos do solo das marismas de Valência, do solo sob *Phragmites* (GPh) da marisma do PNC e nas camadas superficiais do solo das marismas estudadas; entretanto, tanto o ambiente anóxico quanto a contribuição de uma MO mais humificada de origem terrestre previamente depositadas podem ter ocasionado a maior CRLS e, conseqüentemente, a maior humificação da MOS em profundidade e no solo sob *Spartina* (GSp).

Os espectros de FTIR não apresentaram variação significativa no conjunto de grupos funcionais presentes nos AHs extraídos do solo entre os diferentes tipos de vegetação e áreas de estudo.

Embora a análise elementar e as técnicas espectroscópicas sejam úteis no estudo da MOS de ecossistemas como às marismas, um maior número de perfis de cada tipo de vegetação bem como os AHs extraídos das zonas de deposição de sedimentos são necessários para melhorar a interpretação da variação nas características dos AHs extraídos deste tipo de ecossistema.

Referências

AIKEN, G.R.; MACKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; CCARTHY, P. **Humic substances in soil sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization**. New York: John Willey, 1985. 692 p.

ALBERTS, J.J.; TAKÁCS, M. Importance of humic substances for carbon and nitrogen transport into southeastern United States estuaries. **Organic geochemistry**, Oxford, v. 30, p. 385-395, 1999.

ALBERTS, J.J.; FILIP, Z.; PRICE, M.T.; WILLIAMS, D.J. Elemental composition, stable carbon isotope ratio and spectrophotometric properties of humic substances occurring in a salt marsh estuary. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 5, p. 455-467, 1988.

ALLEN, J.R.L. Morphodynamics of holocene salt marshes: a review sketch from the Atlantic and Southern North Sea coasts of Europe. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v. 19, n. 12, p. 1155-1231, 2000.

BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; VASSALO, A.M. Solid state CP/MAS C¹³ NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 28, n. 2, p. 213-225, 1990.

BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; WATERS, A.G.; PENG, X.; VASSALO, A.M.; WILSON, M.A. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid state C¹³ NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 16, n. 1, p. 1-42, 1992.

BAYER, C; MARTIN-NETO, L; MIELNICZUK, J; DIECKOW, J; AMADO, T.J.C. C and N stocks and the role of molecular recalcitrance and organomineral interaction in stabilizing soil organic matter in a subtropical Acrisol managed under no-tillage. **Geoderma**, Amsterdam, v. 133, n. 3/4, p. 258-268, 2006.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **The nature and properties of soils**. 14th ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2008. 965 p.

CHMURA, G.L.; ANISFIELD, S.C.; CAHOON, D.R.; LYNCH, J.C. Global carbon sequestration in tidal saline wetland soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 17, n. 4, p. 1-12, 2003.

DELGADO, J.L.R; PEREZ, V.A.; DUATO, E.S. Suelos de la devesa de la Albufera. **Revista Valenciana d'Estudis Autònoms**, Valencia, v. 22, p. 129-144, 1998.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FILIP, Z.; ALBERTS, J.J. The release of humic substances from *Spartinia alterniflora* (Loisel.) into the sea water as influenced by salt marsh indigenous microorganisms. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 73, p.143-157, 1988.

_____. Humic substances isolated from *Spartinia alterniflora* (Loisel.) following long term decomposition in sea water. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 83, p. 273-285, 1989.

_____. Microbial utilization resulting in early diagenesis of salt marsh humic acids. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 144, p. 121-135, 1994.

FILIP, Z.; ALBERTS, J.J.; CHESHIRE, M.V.; GOODMAN, B.A.; BACON, J.R. Comparison of salt marsh humic acid with humic-like substances from the indigenous plant species *Spartina alterniflora* (Loisel.). **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 71, p. 157-172, 1988.

GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E. J.; SOLDI, M.S.; SIERRA, M.M. D. Elemental compositions, FTIR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. **Geochemical Journal**, Nagoya, v. 38, n. 3, p. 255-264, 2004.

GOÑI, M. A.; THOMAS, K. Sources and transformation of organic matter in surface soils and sediments of a tidal estuary (North Inlet, South Carolina, USA). **Estuaries**, Solomons Island, v. 23, n. 4, p. 548-564, 2000.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M.B.P.; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 3/4, p. 181-190, 2004.

HINES, M.E.; KNOLLMAYER, S.L.; TUGEL, J. Sulfate reduction and other sedimentary biogeochemistry in a northern New England salt marsh. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 34, p. 578-590, 1989.

KELLEHER, B.P.; SIMPSON, A.J. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? **Environmental Science and Technology**, Amsterdam, v. 40, n. 15, p. 4605-4611, 2006.

KÖGEL-KNABNER, I.; ZECH, W.; HATCHER, P. Chemical composition of the organic matter in forest soils: the humus layer. **Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkund**, Weinheim, v. 151, p. 331-340, 1988.

LONG, S.P.; MASON, C.F. **Saltmarsh ecology**. New York: Blackie, 1983. 159 p.

MACCARTHY, P.; RICE, J.A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN, G. R.; MACKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. **Humic substances in soil sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization**. New York: John Wiley, 1985. chap 21, p. 527-560.

MARTIN-NETO, L., ANDRIULO, A.E., TRAGHETTA, D. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Molissol. **Soil Science**, Madison, v. 157, n. 6, p. 365-372, 1994.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v.81, p.305-311, 1998.

MENDONÇA, A.; ARMANDO, C.D.; SANTOS, E.B.H. Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and non vegetated sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 69, p. 159-174, 2004.

MILORI, D.M.B.P.; GALETI, HVA; MARTIN-NETO, L; DIECKOW, J; GONZALEZ-PEREZ, M; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70 n. 1, p. 57-63, 2006.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2002. 626 p.

NIP, M.; TEGELAAR, E.W.; DE LEEUW, J.W. A new non-saponifiable hoghly aliphatic and resistant bio-polimer in plant cuticles – Evidence from pyrolysis and ¹³C NMR analysis of present day fossil plants. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 73, n. 10, p. 579-585, 1986.

OTERO, M.; MENDONCA, A.; VALEGA, M.; SANTOS, E.B.H.; PEREIRA, E.; ESTEVES, V. I.; DUARTE, A. Fluorescence and DOC contents of estuarine pore waters from colonized and non-colonized sediments: Effects of sampling preservation. **Chemosphere**, Oxford, v. 67, n. 2, p. 211-220, 2007.

OTERO, X.L.; MACÍAS, F. **Estudio y plan de mejora ambiental del parque natural del complejo de Corrubedo y lagoas de Carregal y Vixan**: demarcación de costas de Galicia. Santiago de Compostela: Ministerio de Medio Ambiente. 2001. 160 p.

_____. Spatial and seasonal variation in heavy metals in interstitial water of salt marsh soils. **Environmental Pollution**, London, v. 120, n. 2, p. 183-190, 2002a.

_____. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 61, n. 3, p. 247-268, 2002b.

_____. Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 62, n. 1, p. 59-86, 2003.

OTERO, X.L.; DE ANTA, R.M.C.; MACIAS, F. Sulphur partitioning in sediments and biodeposits below mussel rafts in the Ría De Arousa (Galicia, Nw Spain). **Marine Environmental Research**, Barking, v. 61, n. 3, p. 305-325, 2006.

PARKES, R.J.; GIBSON, G.R.; MUELLER-HARVEY, L.; BUCKINGHAN, W.J.; HERBERT, R.A. Determination of the substrates for sulphate-reducing bacteria within marine and estuarine sediments with different rate of sulphate reduction. **Journal of General Microbiology**, Reading, v. 135, p. 175-187, 1989.

PEEL, M.C.; FINLAYSON, B.L.; MCMAHON, T.A. Updated world map of the Köepen-Geiger climate classification. **Hydrology Earth System Science**, Katlenburg-Lindau, v. 11, p. 1633-1644, 2007.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, Madison, v. 3, p. 508-521, 2001.

PINHEIRO-DICK, D.; GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KOGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Characteristic of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, p. 319-333, 2005.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 24, p. 29-96, 1972.

RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 635-648, 1991.

RIFFALDI, R.; SCHNITZER, M. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 36, p. 301-305, 1972.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M., Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam na extração química. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 472– 476, 2000.

ROSA, A.H.; SIMÕES, M.L.; OLIVEIRA, L. C. DE; ROCHA, J.C; MARTIN-NETO, L; MILORI, D.M.B.P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, n. 1/2, p. 1-10, 2005.

RUBIO, J.L.; SÁNCHEZ, J.; FORTEZA, J. Proyecto LUCDEME. **Mapa de suelos de la Comunidad Valenciana**. Valencia: Consellería d'Agricultura i Mig Ambient, 1996. 102 p.

SAAB, S.C.; MARTIN-NETO, L. Studies of semiquinones free radicals by ESR in whole soil, FA, HA and humin substances. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 1, p. 34-37, 2004.

SÁNCHEZ, J.M.; OTERO, X.L.; IZCO, J. Relationships between vegetation and environmental characteristics in a saltmarsh system on the coast of Northwest Spain. **Plant Ecology**, Dordrecht, v. 136, p. 1-8, 1998.

SANTÍN, C.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; OTERO, X.L.; ÁLVAREZ, M.A.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Characterization of humic substances in salt marsh soils under sea rush (*Juncus maritimus*). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, London, 2008. In press.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic substances chemistry and reactions: soil organic matter**. New York: Elsevier, 1978. 319 p.

SENESE, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic-acid and its interactions with metal-ions and organic-chemicals .1. The electron-spin-resonance approach. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 232, n. 1, p. 51-75, 1990.

SIERRA, M.M.D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; ESTEVES, V.I.; DUARTE, A.C.; FRANZOZO, A.; SORIANO-SIERRA, E.J. Structural description of humic substances from subtropical coastal environments using elemental analysis, FTIR and C¹³ Solid State NMR data. **Journal of Coastal Research, special Issue**, Tallahassee, v. 12, p. 370-382, 2005.

STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, G. R.; MACKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. **Humic substances in soil sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization**. New York: John Wiley, 1985. chap. 17, p. 457-476.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular structure in soil humic substances: a new view. **Environmental Science & Tecnology**, London, v. 39, n. 23, p. 9009-9015, 2005.

TEGELAAR, E.W.; HOLLMAN, G.; VANDERVEGT, P.; DELEEUW, J.W.; HOLLOWAY, P.J. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species - recognition of an insoluble, nonhydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 239-251, 1995.

NATURAL RESOURCES CONSERVATION SERVICE. **Soil taxonomy**: a basic system for soil classification and interpreting soil surveys. 2nd ed. New York: USDA, 1999. 871 p.

VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil formation**. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2002. 404 p.

VILAS, F.; SOPENA, A.; REY, L.; RAMOS, A.; NOMBELA, M.A.; ARCHE, A. The Corrubedo beach lagoon complex, Galicia, Spain - dynamics, sediments and recent evolution of a mesotidal coastal embayment. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 97, n. 3/4, p. 391-404, 1991.

WATANABE, A.; MCPHAIL, D.B.; MAIE, N.; KAWASAKI, S.; ANDERSON, H.A.; CHESHIRE, M.V. Electron spin resonance characteristics of humic acids from a wide range of soil types. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 36, n. 7, p. 981-990, 2005.

4 PIRÓLISE-CROMATOGRÁFIA GASOSA/ESPECTOMETRIA DE MASSAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EXTRAÍDAS DO MANGUEZAL DE PAI MATOS (SP – BR) E DE MARISMAS DA ESPANHA (GALÍCIA E VALÊNCIA)

Resumo

A matéria orgânica do solo (MOS) extraída sob diferentes tipos de vegetação do manguezal da Ilha de Pai Matos (Cananéia, SP, Brasil) e de três marismas da Espanha (Ría de Betanzos e Parque Natural de Corrubedo – Galícia; e no Parque Natural da Albufera - Valência) foi investigada por meio da pirólise-cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Pi-CG/EM). A variação na composição química da MOS foi maior nas marismas da Espanha do que nos manguezais brasileiros, provavelmente devido às marismas envolverem tanto ambientes permanentemente alagados quanto com periódica inundação pelas marés, enquanto que o manguezal estudado envolveu somente um ambiente de variação de marés. Além disso, a MOS também foi menos decomposta nas marismas permanentemente alagadas, entretanto, devido ao baixo número de perfis estudados e ao ambiente de sedimentação de ambas as áreas de estudo, as tendências em profundidade não foram claras. Os resultados obtidos através da Pi-CG/EM, além de permitirem verificar a distinção entre as adições de materiais lignificados e não lignificados por parte da vegetação, também permitiram verificar que a decomposição da MOS ocasionou: **i)** o decréscimo no conteúdo de lignina e o acréscimo relativo de compostos alifáticos; **ii)** o acréscimo de compostos alifáticos de cadeia curta em detrimento à decomposição de compostos alifáticos de cadeia longa; **iii)** a perda da dominância dos alcanos/alquenos de cadeias ímpares em relação aos de cadeias pares; e **iv)** o acréscimo de compostos orgânicos de origem microbiana, tais como proteínas, esteróis, ácidos graxos e alcanos/alquenos de cadeia curta. A Pi-CG/EM é uma ferramenta útil no estudo do comportamento e da composição da MOS de ambientes como os manguezais e as marismas, entretanto, mais perfis de cada tipo de vegetação necessitam ser estudados para melhorar a interpretação do comportamento dos compostos orgânicos oriundos destes ambientes por meio desta técnica.

Palavras-chave: Matéria orgânica do solo; Solos estuarinos; Manguezais, Marismas e Pi-CG/EM

Abstract

Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of soil organic matter (SOM) extracted from a Brazilian mangrove forest and three salt marshes from Spain

The soil organic matter (SOM) extracted under different vegetation types from a Brazilian mangrove (Pai Matos Island, São Paulo State) and from three Spanish salt marshes (Betanzos Ría and Corrubedo Natural Parks, Galícia; and the Albufera Natural Park, Valencia) was investigated by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The chemical variation was larger in Spanish marshes than in the SOM of Brazilian mangroves, possibly because the marshes included sites with both tidal and non-tidal variation; whereas the mangrove forest just

underwent tidal variation. Thus, plant-derived organic matter was better preserved under permanently anoxic environments. Moreover, given the low number of studied profiles and sedimentary/vegetation sequences in both areas, depth trends remain unclear. The chemical data besides allow distinction between the more and less lignified vegetation inputs, also allow verify that the SOM decomposition caused: 1) a decrease in lignin contents and a relative increase in aliphatics; 2) an increase in short-chain aliphatics at the expense of longer ones; 3) a loss of odd-over-even dominance in the *n*-alkanes and *n*-alkenes; 4) an increase in microbial products, including proteins, sterols, short-chain fatty acids and *n*-alkanes. Py-GC/MS is a useful tool to study the behavior and composition of SOM in wetland environments such as mangroves and salt marshes. However, additional profiles need to be studied for each vegetation type to improve the interpretability of chemical data.

Keywords: Soil organic matter; Estuarine soils; Mangrove; Salt marsh; Py-GC/MS

4.1 Introdução

Manguezais e marismas são ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes terrestre e marinho que são mundialmente reconhecidos por sua alta produtividade primária, a qual juntamente com o alagamento periódico pelas marés, faz com que contenham solos predominantemente anóxicos e ricos em MO (FERREIRA et al., 2007b; ALLEN, 2007).

Mundialmente, os manguezais ocupam uma área aproximada de 15,71 M ha (FAO, 2007), enquanto que às marismas, segundo os poucos inventários existentes, ocupam uma área aproximada de 2,2 M ha, a qual é uma subestimação segundo Chmura et al. (2003), pois existem poucos inventários das áreas de marismas das regiões costeiras temperadas da América do sul, Ásia e Austrália. Mesmo assim, a área ocupada por esses ecossistemas (manguezais e marismas) é expressiva ($\approx 5\%$ da Amazônia brasileira), estimando-se um seqüestro aproximado de 19 Tg C ano⁻¹ (1 Tg = 10^{12} g) somente nos primeiros 50 cm de profundidade de seus solos, tornando-os um importante componente do ciclo global do carbono (CHMURA et al., 2003).

Nas últimas décadas, é crescente o número de estudos envolvendo a matéria orgânica do solo (MOS) devido a sua importância a um grande número de ecossistemas. Entretanto, mesmo sabendo-se da importância dos manguezais e das marismas, bem como da importância da MO produzida nestes ecossistemas (LACERDA, 2001; LONG; MASON, 1983), poucos estudos sobre a composição de sua MOS e/ou substâncias húmicas (SHs) têm sido realizados (ALBERTS et al., 1988; DITTMAR; LARA, 2001; MENDONÇA; ARMANDO; SANTOS, 2004), limitando o entendimento de sua dinâmica neste tipo de ecossistema.

Vários métodos químicos, físicos e espectroscópicos têm sido aplicados a MOS na tentativa de determinar a composição e estrutura. Desses métodos, os espectroscópicos tais como a ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN C^{13}), a ressonância paramagnética eletrônica (RPE), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de ultravioleta-visível têm recebido grande atenção devido ao fato de quando aplicadas em conjunto facilitarem o estudo da química e dos processos de decomposição/humificação da MOS, e conseqüentemente, de sua dinâmica no ambiente (MILORI et al., 2002; PINHEIRO-DICK et al., 2005; ROSA et al., 2005).

Recentemente, a técnica da pirólise associada à cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Pi-CG/EM) também tem sido muito utilizada porque permite um refinamento na identificação dos compostos orgânicos da MOS, complementando as informações obtidas pelas técnicas espectroscópicas e, conseqüentemente, uma melhor comparação da composição da MOS produzida em diferentes tipos de ambientes (LEINWEBER; SCHULTEN; 1999; NIEROP; VAN LAGEN; BUURMAN, 2001). No entanto, da mesma forma que às técnicas espectroscópicas, quando aplicada a MOS de ecossistemas estuarinos como os manguezais e as marismas, poucos estudos são encontrados (FOGEL et al., 1989; HEMMINGA et al., 1992; 1993; KLAP et al., 1996; LU et al., 2003).

A formação da MOS depende do arranjo de uma grande quantidade de variáveis, incluindo a composição dos resíduos das plantas (OADES, 1988; NIEROP; VAN LAGEN; BUURMAN, 2001). Neste sentido, os manguezais americanos apresentam 11 espécies arbóreas típicas, sendo as árvores dos gêneros *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia* as dominantes, enquanto as marismas apresentam uma vegetação arbustiva e herbácea típica com a gramínea do gênero *Spartina* a espécie dominante. Outras espécies como a *Phragmites australis*, o *Juncus maritimus*, a *Spartina maritima* e o *Scirpus maritimus* também são comuns em marismas européias (SÁNCHEZ; OTERO; IZCO, 1998, ALLEN, 2000) e a *Spartina* também pode ser encontrada em manguezais americanos, no entanto, restrita a formações pioneiras nas franjas dos bosques (LACERDA, 2001).

Assim, devido a grande diversidade de espécies vegetais nesses ecossistemas, diferentes compostos orgânicos podem ser adicionados ao solo contribuindo para a diferenciação da MOS entre elas. Desta forma, os objetivos deste estudo foram o de caracterizar por meio da Pi-CG/EM e comparar a composição da MOS extraída do solo sob diferentes tipos de vegetação existentes

no manguezal da Ilha de Pai Matos (SP, BR) e de três marismas espanholas localizadas na região da Galícia-ES (Ría de Betanzos e Parque Natural de Corrubedo) e Valência-ES (Parque Natural da Albufera).

4.2 Desenvolvimento

4.2.1 Material e métodos

4.2.1.1 Áreas de estudo

A localização das áreas de estudo encontra-se descrita nos itens 2.2.1.1 (manguezal) e 3.2.1.1 (marismas)

4.2.1.2 Amostragem e caracterização geral dos solos

Os procedimentos de amostragem encontram-se descritos nos itens 2.2.1.2 (manguezal) e 3.2.1.2 (marismas). A identificação das amostras e as características gerais dos solos das áreas de estudo são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Código das amostras e características gerais do solo das amostras do manguezal e das marismas estudadas

Vegetação	Prof. cm	Código	pH	Eh mV	Areia%	CT	NT	ST	CaCO ₃	C/N	CE dS cm ⁻¹
Manguezal de São Paulo – BR											
<i>Spartina alterniflora</i>	0 – 5	SSp1	5,4	98	14,3	3,7	0,3	0,4	...	11,9	22,4
	5 – 10	SSp2	5,6	86	8,1	4,0	0,3	0,5	...	12,4	27,4
	20 – 40	SSp3	6,9	-136	31,2	4,0	0,3	0,6	...	13,4	27,5
<i>Laguncularia racemosa</i>	0 – 5	SLg1	...	...	11,5	3,1	0,3	0,4	...	11,4	33,1
	5 – 10	SLg2	...	...	20,7	3,1	0,3	0,3	...	11,7	32,3
	20 – 40	SLg3	...	...	25,3	2,9	0,2	0,4	...	12,1	28,3
<i>Avicennia schaueriana</i>	0 – 5	SAv1	5,6	-12	14,0	5,9	0,4	0,3	...	13,9	33,0
	5 – 10	SAv2	5,2	...	24,2	5,5	0,3	0,2	...	17,4	33,5
	20 – 40	SAv3	5,9	-22	52,1	4,4	0,2	0,3	...	18,5	30,7
<i>Rhizophora mangle</i>	0 – 5	SRz1	6,9	-96	12,4	4,1	0,2	0,5	...	17,6	32,4
	5 – 10	SRz2	7,0	-119	60,7	4,2	0,2	0,9	...	24,7	32,4
	20 – 40	SRz3	7,0	-178	56,5	5,0	0,2	1,0	...	26,3	32,2
Marismas da Galícia – ES											
<i>Spartina alterniflora</i>	0 – 20	GSp1	5,8	380	9,3	2,6	0,2	0,9	...	13,3	13,0
	40 – 60	GSp3	6,0	220	14,8	2,6	0,2	1,0	...	12,8	6,3
<i>Juncus maritmus</i>	0 – 20	GJc1	7,0	214	9,5	12,5	0,8	0,3	...	16,3	26,5
	40 – 60	GJc3	7,1	-95	14,8	2,9	0,2	0,1	...	13,7	17,6
<i>Phragmites australis</i>	0 – 20	GPh1	6,8	234	n.d.	27,0	2,0	0,7	...	13,3	5,9
	0 – 20	GPhb1	5,2	...	...	28,2	2,1	0,7	...	13,2	2,3
	20 – 40	GPhb2	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Marismas de Valência – ES											
<i>Phragmites australis</i>	0 – 20	VPh1	7,1	...	2,7	21,5	1,5	0,5	24,1	14,1	5,2
	20 – 40	VPh2	7,2	...	14,3	24,9	1,7	1,7	9,5	14,4	3,4
	40 – 60	VPh3	7,8	...	12,5	28,3	1,7	1,8	9,3	16,4	5,1
<i>Scirpus maritmus</i>	0 – 20	VSc1	6,7	...	...	37,6	2,3	2,1	9,7	16,0	6,9
	20 – 40	VSc2	7,1	...	...	38,0	1,9	1,1	6,5	20,5	10,7
	40 – 60	VSc3	7,4	...	...	36,9	1,8	1,1	...	20,6	9,7

Nota – Sinais convencionais utilizados:

... Dados numéricos não disponíveis

4.2.1.3 Extração da MOS com NaOH

No laboratório, cada amostra foi passada em peneira com diâmetro de malha de 2 mm para separação das raízes. Subseqüentemente, a extração foi realizada de acordo com Buurman et al. (2005). Resumidamente, 100 g de solo seco foram agitados em ambiente inerte (N_2) durante 24 h em 1000 mL de NaOH 0,1 M. O extrato foi centrifugado a 14.250 g durante 30 min, separado do resíduo e centrifugado novamente nas mesmas condições. O sobrenadante foi então acidificado a pH 1-2 com HCl concentrado, foi adicionado 12 mL de HF concentrado e então agitado por mais 24 h. Depois de agitada, a solução foi dialisada em água ultrapura com uma membrana Spectra Por (6000 – 8000 Da) até atingir condutividade elétrica $< 10 \mu S \text{ cm}^{-1}$ e então liofilizada. O teor de cinzas das amostras, o qual foi determinado queimando-se 20 mg de amostra liofilizada em mufla a 600 °C durante 6h, foi menor que 5 %.

4.2.1.4 Pi-CG/EM

A pirólise da MOS foi realizada um pirolisador Ponto de Curie (Horizon Instruments) onde as amostras foram prensadas e aquecidas a 600 °C em 5 s. O pirolisador estava conectado a um cromatógrafo gasoso Carlo-Erba GC800 (Thermo Fisher Scientific) utilizando uma coluna de sílica fundida (Chrompack, 25 m, 0.25 mm i.d.) revestida com CP-Sil-5 (espessura do filme: 0,40 μm) por onde os produtos de pirólise foram carregados com hélio para sua separação. A temperatura inicial do forno do cromatógrafo foi de 40 °C e então aumentada a 320 °C a uma taxa de 7 °C min^{-1} , sendo mantida por mais de 20 minutos. Depois de separados, os produtos da pirólise foram identificados em um espectrômetro de massas Fisons MD-800 (m/z 45–650, energia de ionização de 70 eV, tempo de ciclo de 1s) que estava conectado a coluna cromatográfica.

Aproximadamente 478 produtos de pirólise foram identificados (cfê. SAIZ-JIMENEZ, DE LEEUW, 1986; SCHULTEN; SCHNITZER, 1997; NIEROP; BUURMAN, 1999a; NIEROP; BUURMAN, 1999b, BUURMAN et al., 2005; BUURMAN; PETERSE; MARTIN, 2007, entre outros) utilizando-se o software MASSLAB 1.2.7 fornecido com o espectrômetro de massas. Entretanto, somente 166 produtos de pirólise (os mais abundantes) foram quantificados utilizando-se as duas principais massas de cada composto. A quantificação de

cada composto orgânico utilizado na quantificação foi cuidadosamente revisada em todas as amostras e corrigida se necessário.

A soma dos 166 produtos de pirólise quantificados foi considerada como 100% e a abundância relativa de cada composto foi então calculada. Deve ser levado em consideração que a quantificação é realizada de acordo com a abundância de fragmentos e não em porcentagem de peso. Os fragmentos quantificados variam em peso molecular entre 60 Da e 450 Da e a abundância de cada fragmento não é diretamente proporcional à quantidade de carbono presente em cada fragmento. A conversão da abundância de cada fragmento obtido por pirólise para abundância de C, N, H e O é necessária para a comparação dos resultados obtidos por meio da pirólise com os obtidos por outras técnicas espectroscópicas tais como RMN de C^{13} (NELSON; BALDOCK, 2005; KAAL et al., 2007b).

Os produtos de pirólise foram agrupados de acordo com sua provável origem em 12 grupos: aromáticos (A), *n*-alquenos (9:1–30:1), *n*-alcanos (9–35), ácidos graxos (Ag), metilcetonas (Mc), lignina (L), álcoois (Al), fenóis (F), compostos nitrogenados (N), poliaromáticos (Pa), polissacarídeos (Ps) e esteróis (Es).

4.2.1.5 Análise dos dados

Para ajudar nas comparações diretas entre as amostras, foi realizada a análise fatorial na base de dados total com os 166 produtos de pirólise quantificados em cada uma das 25 amostras utilizadas neste estudo. A análise fatorial foi realizada no software STATISTICA 6.0[®] e apenas as variáveis com carga fatoriais maiores do que 0,5 foram discutidas. A Tabela 4.2 mostra a relação dos produtos de pirólise quantificados com seus respectivos códigos, tempo de retenção (TR), principais massas utilizadas na quantificação (m/z), peso molecular (PM) e cargas fatoriais nos fatores F1 e F2.

Tabela 4.2 – Produtos de pirólise utilizados na análise fatorial com seus respectivos códigos, principais massas (MP) dos fragmentos utilizadas na quantificação (m/z), tempo de retenção (TR), peso molecular (PM) e cargas fatoriais nos fatores F1 e F2

(continua)

Produtos de pirólise	Códigos (1)	MP (m/z)	TR	PM	Fatores	
					F1	F2
Ácido acético	Ps1	60	2,29	60	-0,30	-0,33
2-metilfuran	Ps2	81+82	2,45	82	-0,58	0,36
Benzeno	A1	77+78	2,87	78	-0,86	0,36
2-furaldeído	Ps3	95+96	3,37	96	-0,28	0,42
Piridina	N1	52+79	3,78	79	-0,52	0,68
Pirrole	N2	67	3,85	67	-0,31	0,67
Tolueno	A2	91+92	4,19	92	-0,67	0,66
Metilpiridina,	N3	66+93	4,91	93	-0,37	0,71
3-furaldeído	Ps4	95+96	4,96	96	-0,06	-0,32
2/3-metil-1H-pirrole	N4	80+81	5,41	81	-0,53	0,26
3/4-metilpiridine	N5	92+93	5,72	93	-0,43	0,70
Etilbenzeno	A3	91+106	5,86	106	-0,73	0,42
Xileno	A4	91+106	6,01	106	-0,75	0,48
Estireno	A5	78+104	6,39	104	-0,75	0,49
Dimetilpiridina,	N6	67+96	6,40	-	-0,43	0,58
Alquenos C ₉	9:1	55+69	6,58	122	-0,94	0,04
2,3-dihidro-5-metilfuran-2-ona	Ps5	55+98	6,80	98	-0,40	0,08
Alcano C ₉	9	57+71	6,81	124	-0,92	0,06
2, 4-dimetil-1H-pirrole	N7	94+95	7,03	95	-0,51	0,39
2, 5-dimetilpiridina	N8	106+107	7,19	105	-0,58	0,64
5-metil-2-furaldeído	Ps6	109+110	7,59	110	-0,21	0,20
Benzonitrila	N9	76+103	7,97	103	-0,71	0,38
Fenol	F1	66+94	8,32	94	0,71	-0,23
Ácido graxo C ₆	Ag6	60+73	8,56	116	-0,49	0,19
Alqueno C ₁₀	10:1	55+69	8,74	136	-0,87	0,18
Alcano C ₁₀	10	57+71	8,98	138	-0,94	0,13
Dianidroramnose	Ps7	113+128	9,29	128	0,32	-0,06
Indeno	A6	115+116	9,70	116	-0,79	0,51
2-metilfenol	F2	107+108	9,88	108	0,65	0,32
³ / ₄ -metilfenol	F3	107+108	10,35	108	0,80	-0,26
Guaiacol (2-metoxifenol,)	L1	81+109	10,48	124	0,74	-0,07
Levogluosenona	Ps8	68+96	10,58	126	-0,14	0,33
Alqueno C ₁₁	11:1	55+69	10,92	150	-0,92	0,23
2,5-dimetilfenol	F4	107+122	11,88	122	0,59	0,46
X-etilfenol	F5	107+122	12,34	122	0,80	-0,15
Ácido graxo C ₈	Ag8	60+73	12,55	144	-0,35	0,14
Naftaleno	Pa1	127 +128	12,68	128	-0,50	0,52
4-metilguaiacol	L2	123+138	12,73	138	0,77	-0,17
1, 4: 3, 6-dianidro- α -D-glucopirranose	Ps10	57+69	12,86	144	0,06	0,18

Tabela 4.2 – Produtos de pirólise utilizados na análise fatorial com seus respectivos códigos, principais massas (MP) dos fragmentos utilizadas na quantificação (m/z), tempo de retenção (TR), peso molecular (PM) e cargas fatoriais nos fatores F1 e F2

Produtos de pirólise	Códigos (1)	MP (m/z)	TR	PM	(continuação) Fatores	
					F1	F2
Alqueno C ₁₂	12:1	55+69	13,03	164	-0,83	-0,21
Alcano C ₁₂	12	57+71	13,18	166	-0,95	0,07
1, 2-benzenodiol	A7	64+110	13,18	110	0,18	0,17
4-vinilfenol	L3	91+120	13,34	120	0,69	-0,34
4, 7-dimetilbenzofuran	Ps11	145+146	13,34	146	-0,29	0,70
4-(2-propenil)fenol,	L4	133+134	13,98	134	0,65	-0,09
3-metoxi-1, 2-Benzendiol	L5	125+140	14,07	140	0,76	-0,14
4-propilfenol	F6	107+136	14,14	136	0,81	0,07
4-etiLuaiacol	L6	137+152	14,50	152	0,75	-0,41
Ácido graxo C ₁₀	Ag10	60+73	14,52	172	-0,40	0,08
Indole	N10	90+117	14,66	117	0,36	0,31
Dimetilnaftaleno,	Pa2	141+142	14,95	142	-0,66	0,60
Alqueno C ₁₃	13:1	55+69	15,06	178	-0,91	0,05
4-viniLuaiacol	L7	135+150	15,15	150	0,84	-0,28
Alcano C ₁₃	13	57+71	15,25	180	-0,92	0,13
Dimetilnaftaleno	Pa3	141+142	15,27	142	-0,76	0,52
3-methoxi-2-methylfenol	L8	109+138	15,29	138	0,75	0,11
Siringol	L9	139+154	15,71	154	0,78	-0,23
Eugenol	L10	149+164	15,99	164	0,73	-0,13
4-propilLuaiacol	L11	137+166	16,11	166	0,79	-0,07
Levogalactosan	Ps12	60+73	16,45	-	0,56	0,11
X-metil-1H-indole	N11	130+131	16,47	131	0,18	0,25
2-O-methyl-β-D- methyl Xilanopiranoside	Ps13	74+87	16,48	178	0,25	0,45
Vanilin (4-formiluaiacol)	L12	151+152	16,56	152	0,38	-0,13
Alqueno C ₁₄	14:1	55+69	16,94	192	-0,93	0,10
2-metil-Di-O-methyl α-D- Xilofuranoside	Ps14	71+87	17,02	196	0,23	0,33
Alcano C ₁₄	14	57+71	17,13	194	-0,67	-0,16
Dimetilnaftaleno	Pa4	141+156	17,34	156	-0,72	0,52
4-metilsyringol	L13	153+168	17,53	168	0,71	-0,27
4-(2-propenil) guaiacol (trans)	L14	149+164	17,70	166	0,73	-0,22
Levomanosan	Ps15	60+73	17,78	-	0,18	0,26
4-acetilLuaiacol	L15	151+166	18,18	166	0,51	-0,13
2, 3-dimetil-1H-indole	N12	144+145	18,35	145	0,25	0,51
Difenilmetano	Pa7	167+168	18,45	168	-0,79	0,25
X-methoxitrimetifenol?	F7	151+166	18,54	166	0,38	-0,09
Alqueno C ₁₅	15:1	55+69	18,73	206	-0,51	0,30
Levoglucosan	Ps16	60+73	18,79	162	0,26	0,01

Tabela 4.2 – Produtos de pirólise utilizados na análise fatorial com seus respectivos códigos, principais massas (MP) dos fragmentos utilizadas na quantificação (m/z), tempo de retenção (TR), peso molecular (PM) e cargas fatoriais nos fatores F1 e F2
(continuação)

Produtos de pirólise	Códigos (1)	MP (m/z)	TR	PM	Fatores	
					F1	F2
Alcano C ₁₅	15	57+71	18,91	208	-0,34	0,25
4 propan-2-ona guaiacol	L16	137+180	18,93	180	0,45	0,02
4-etilsiringol	L17	167+182	18,96	182	0,56	-0,51
2-etenilbenzofuran	Ps17	115+144	19,00	144	0,56	-0,05
Dibenzofuran	Ps18	139+168	19,04	168	-0,39	0,19
X, X, X-trimetilnaftaleno	Pa5	155+170	19,34	170	-0,50	0,42
4-vinisiringol	L18	165+180	19,59	180	0,71	-0,33
Ácido graxo C ₁₂	Ag12	60+73	19,83	200	-0,67	-0,57
4-prop-2-enil-siringol (cis)	L19	91+194	20,22	194	0,72	-0,33
Alqueno C ₁₆	16:1	55+69	20,43	220	-0,87	0,15
Alcano C ₁₆	16	57+71	20,59	222	-0,94	-0,06
4-formylsyringol	L20	181+182	21,05	152	0,09	0,19
4-prop-2-enil-siringol (trans)	L21	91+194	21,82	194	0,75	-0,34
Diketodipirrole	N13	93+186	21,90	186	-0,02	0,38
Alqueno C ₁₇	17:1	55+69	22,04	234	-0,93	0,11
4-acetilsiringol	L22	181+196	22,09	196	0,58	-0,03
Alcano C ₁₇	17	57+71	22,19	236	-0,94	-0,15
Prist-1-eno	Pr	55+69	22,67	-	-0,69	0,41
4-prop-2-ona-syringol	L23	167+210	22,73	210	0,43	-0,16
Ácido graxo C ₁₄	Ag14	60+73	22,98	228	-0,84	-0,16
Antraceno	Pa6	178	23,31	178	-0,83	0,19
3, 5-dimetoxifenol	F8	125+154	23,33	154	-0,22	0,43
Alqueno C ₁₈	18:1	55+69	23,56	248	-0,90	0,02
4-(propan-3-ona)siringol	L24	181+210	23,60	210	0,70	-0,12
Alcano C ₁₈	18	57+71	23,70	250	-0,89	-0,31
Ácido graxo C ₁₅ (isso)	Ag15i	60+73	23,92	-	-0,73	0,14
Ácido graxo C ₁₅ (anti-iso)	Ag15a	60+73	24,04	-	-0,74	-0,05
Ácido graxo C ₁₅	Ag15	60+73	24,43	242	-0,74	-0,32
Álcool C ₁₆	Al16	55+82	24,75	242	-0,70	0,15
Alqueno C ₁₉	19:1	55+69	25,01	262	-0,89	0,14
Alcano C ₁₉	19	57+71	25,14	264	-0,89	-0,20
Ácido graxo C ₁₆	Ag16	60+73	25,91	256	-0,83	-0,30
Alqueno C ₂₀	20:1	55+69	26,40	276	-0,85	0,03
Álcool C ₁₇	Al17	55+82	26,41	256	-0,54	-0,27
Alcanoamida (+98)	N14	59+72	26,48	-	-0,69	0,39
Alcano C ₂₀	20	57+71	26,51	278	-0,81	-0,33
Ácido graxo C ₁₇	Ag17	60+73	27,17	270	-0,84	0,06
Álcool C ₁₈	Al18	55+82	27,58	270	-0,26	-0,72
Alqueno C ₂₁	21:1	55+69	27,71	290	-0,84	-0,17
Alcano C ₂₁	21	57+71	27,82	292	-0,79	-0,43

Tabela 4.2 – Produtos de pirólise utilizados na análise fatorial com seus respectivos códigos, principais massas (MP) dos fragmentos utilizadas na quantificação (m/z), tempo de retenção (TR), peso molecular (PM) e cargas fatoriais nos fatores F1 e F2

Produtos de pirólise	Códigos (1)	MP (m/z)	TR	PM	(continuação) Fatores	
					F1	F2
Ácido graxo C ₁₈	Ag18	60+73	28,47	284	-0,78	0,02
Alcanoamida	N15	59+72	28,50	-	-0,74	-0,11
Álcool C ₁₉	Al19	55+82	28,85	284	-0,41	-0,55
Alqueno C ₂₂	22:1	55+69	28,98	304	-0,86	-0,03
Alcano C ₂₂	22	57+71	29,08	306	-0,84	-0,42
Alcanoamida (+98)	N16	59+72	29,15	-	-0,66	0,26
Álcool C ₂₀	Al20	55+82	30,05	298	-0,46	-0,59
Metilcetona Cn:5	Mc1	58+59	30,22	-	-0,51	-0,07
Alcano C ₂₃	23	57+71	30,28	318	-0,70	-0,60
Alqueno C ₂₃	23:1	55+69	30,29	320	-0,84	-0,39
Alcanoamida	N17	59+72	30,74	-	-0,21	-0,66
Ácido graxo C ₂₀	Ag20	60+73	30,89	312	-0,49	0,08
Ácido graxo C ₁₆ dioctilester	FAE	129	31,17	370	-0,52	-0,42
Álcool C ₂₁	Al21	55+82	31,23	312	-0,39	-0,35
Alqueno C ₂₄	24:1	55+69	31,34	332	-0,77	-0,41
Metilcetona (Cn:5)	Mc2	58+59	31,41	-	-0,76	0,13
Alcano C ₂₄	24	57+71	31,43	334	-0,69	-0,68
Alcool C ₂₂	Al22	55+82	32,35	326	-0,82	-0,15
Alqueno C ₂₅	25:1	55+69	32,46	346	-0,90	-0,39
Alcano C ₂₅	25	57+71	32,54	348	-0,53	-0,73
Álcool C ₂₃	Al23	55+82	33,47	340	-0,77	-0,35
Alqueno C ₂₆	26:1	55+69	33,52	360	-0,87	-0,32
Alcano C ₂₆	26	57+71	33,60	362	-0,63	-0,65
Álcool C ₂₄	Al24	55+82	34,50	354	-0,75	-0,38
Alqueno C ₂₇	27:1	55+69	34,56	374	-0,82	-0,43
Alcano C ₂₇	27	57+71	34,62	376	-0,50	-0,73
Metilcetona C ₂₅	Mc25	58+59	34,66	366	-0,57	-0,31
Alqueno C ₂₈	28:1	55+69	35,56	338	-0,63	-0,56
Alcano C ₂₈	28	57+71	35,61	340	-0,63	-0,59
Metilcetona C ₂₆	Mc26	58+59	35,66	380	-0,46	-0,07
Esqualeno	St1	69+81	35,83	410	-0,44	-0,65
Hopanoide	St2	191	36,34	-	-0,71	0,28
Alqueno C ₂₉	29:1	55+69	36,50	402	-0,72	-0,40
Alcano C ₂₉	29	57+71	36,56	404	-0,74	-0,39
Metilcetona C ₂₇	Mc27	58+59	36,64	394	-0,50	-0,36
cholest-5-eno-3-ol-	St3	353+368	36,89	-	-0,48	-0,63
Alqueno C ₃₀	30:1	55+69	37,26	416	-0,62	-0,53
Alcano C ₃₀	30	57+71	37,43	418	-0,42	-0,63
Metilcetona C ₂₈	Mc28	58+59	37,57	408	-0,82	-0,02

Tabela 4.2 – Produtos de pirólise utilizados na análise fatorial com seus respectivos códigos, principais massas (MP) dos fragmentos utilizados na quantificação (m/z), tempo de retenção (TR), peso molecular (PM) e cargas fatoriais nos fatores F1 e F2 (conclusão)

Produtos de pirólise	Códigos (1)	MP (m/z)	TR	PM	Fatores	
					F1	F2
Hopanoide	St4	149+191	37,63	-	-0,75	0,13
Alcano C ₃₁	31	57+71	38,38	432	-0,83	-0,25
Metilcetona C ₂₉	Mc29	58+59	38,48	422	-0,76	-0,08
Alcano C ₃₂	32	57+71	39,24	446	-0,53	-0,68
Metilcetona C ₃₀	Mc30	58+59	39,35	436	-0,73	-0,33
Alcano C ₃₃	33	57+71	40,07	460	-0,61	-0,46
Metilcetona C ₃₁	Mc31	58+59	40,21	350	-0,42	0,07
Alcano C ₃₅	35	57+71	41,78	474	-0,43	-0,40
Metilcetona C ₃₃	Mc33	58+59	42,14	364	-0,38	-0,16

(1) Códigos indicam a provável origem dos compostos: Ps = polissacarídeos; X:1/X = série de alquenos/alcanos; Al = alcoóis; N = compostos nitrogenados; A = aromáticos; F = fenóis; L = ligninas; Ag = ácidos graxos; Pa = poliaromáticos; Mc = metilcetonas

4.2.2 Resultados e discussão

4.2.2.1 Composição química geral das amostras

Os compostos *aromáticos* juntamente com os polissacarídeos, foram uns dos mais abundantes nas amostras ($\approx 24\%$), sendo o tolueno (A2), o benzeno (A1) e o xileno (4) os mais abundantes. *Rhizophora* (SRz) e *Avicennia* (SAv) no manguezal e as amostras superficiais sob *Juncus* (GJc1) e *Phragmites* (VPh1) foram as que apresentaram a maior abundância de 1, 2-benzenodiol (Catecol, A7). Para os demais compostos não foi observada uma tendência clara

No geral, os compostos aromáticos são típicos produtos de pirólise de proteínas (RALPH; HATFIELD, 1991; SCHULTEN; PLAGE; SCHNITZER, 1991; SAIZ-JIMENEZ; DE LEEUW, 1986), sendo de ocorrência comum na MOS e em solos orgânicos como as turfas (BUURMAN et al., 2006; KAAL et al., 2007a). Já os alquilbenzenos (A2-6), têm sido associados tanto a processos de aromatização durante a pirólise na presença de enxofre (SAIZ-JIMENEZ, 1992) quanto a queimadas (KAAL et al., 2007b), enquanto o catecol (A7) tem sido atribuído a taninos (GALLETI; REEVES, 1992).

Os compostos derivados de *polissacarídeos* representaram aproximadamente 26% do total dos produtos de pirólise encontrados nas amostras, sendo o 2-metilfuran (Ps3), o 3-

furaldeído (Ps4), o 5-metil-2-furaldeído (Ps6), a levoglucosenona (Ps8), o 1, 4: 3, 6-dianidro- α -D-glucopiranosose (Ps10), o levogalctosan (Ps12) e o levoglucosan (Ps16) os mais abundantes.

O Ps5, Ps10, e os levoaçúcares tais como Ps8, Ps12, Ps15 e Ps16, geralmente são originários diretamente da vegetação, enquanto que o ácido acético (Ps1) e os furans (Ps2, Ps3, Ps4, Ps6, Ps9, Ps11, Ps17, Ps18) sugerem uma contribuição microbiana na MOS das áreas de estudo. Para o manguezal, uma correlação negativa e altamente significativa entre compostos aromáticos e polissacarídeos (-0,884, $p < 0,001$; $n=12$) foi observada, o que sugere uma degradação microbiológica dos polissacarídeos primários derivados das plantas com uma concomitante adição de proteínas microbianas.

As amostras de SSp e SLg foram as que apresentaram a menor abundância de polissacarídeos entre as amostras do manguezal, enquanto que as amostras de SRz e SAV apresentaram a maior. Neste caso, o levoglucosam (Ps16), o qual é um produto de pirólise da lignocelulose (BUURMAN; NIEROP, 2007; BUURMAN et al., 2007), foi o polissacarídeo mais abundante nas amostras de SRz e SAV. Já nas amostras das marismas, não existiram tendências claras na abundância dos polissacarídeos entre as amostras, mas o 3-furaldeído (Ps4) e o levoglucosam (Ps16) apresentaram elevada abundância nas amostras VPh1, VSc2, VSc3, GJc1 e GJc2, sugerindo uma mistura de polissacarídeos derivados tanto de microorganismos quanto de plantas nas amostras.

Entre os compostos derivados de *lignina*, foi observado uma maior abundância de guaiacóis e siringóis nas amostras das marismas (Tabela 4.3), sendo o 4-vinilguaiacol (L7), o guaiacol (L1), o 3/4-metilguaiacol (L2), o 4-vinilsiringol (L18), o trans-4-(prop-2-enil)-siringol (L21) e o siringol (L9), os mais abundantes. Os fenóis, os quais podem ser originados tanto da lignina quanto de proteínas, foram mais abundantes que guaiacóis e siringóis.

As amostras das marismas, na média, apresentaram uma maior abundância de guaiacóis, siringóis e fenóis que as amostras do manguezal. No manguezal, os guaiacóis foram significativamente mais abundantes que os siringóis nas amostras de SRz e SAV e o mesmo padrão foi observado em GJc1, GPh1, GPh1b e VPh nas amostras das marismas, o que sugere uma degradação preferencial de siringóis ao invés de guaiacóis nestas amostras. No entanto, de acordo com as relações C3G/G, C3S/S (abundância de guaiacóis/siringóis com uma cadeia C3 intacta dividida pela abundância de guaiacol/siringol; Tabela 4.3), os guaiacóis foram mais degradados em relação aos siringóis, discordando do geralmente observado na literatura para a

maioria dos solos (NIEROP, 2001; NIEROP; VAN LAGEN; BUURMAN, 2001; CHEFETZ et al., 2002; NIEROP et al., 2005), onde mesmo sendo os guaiacóis os mais abundantes, os siringóis é que geralmente são mais severamente degradados.

Resultados similares também foram observados em turfeiras da Galícia, ES e da Terra do Fogo, América do Sul (BUURMAN¹). Além disso, nenhuma tendência na degradação compostos derivados da lignina em profundidade e entre as áreas de estudo e vegetações foi observada, sugerindo o ambiente anaeróbico como o principal responsável por esse resultado.

Entre os fenóis, o 3/4-metilfenol (F3), o fenol (F1) e o 4-vinilfenol (L3) foram os mais abundantes nas amostras, sendo o índice C3F/F1, o qual indica a degradação de fenóis, menor do que os índices C3G/L1 e C3S/L9, mesmo sob as gramíneas, o que pode ser devido ao fato do fenol (F1) também ser derivado da degradação de proteínas (STUCZINSKY et al., 1997; NIEROP; BUURMAN, 1999a; NIEROP; BUURMAN, 1999b). Desta forma, a degradação deste tipo de lignina é difícil de avaliar.

Os aquilfenóis (F2-8) observados nas amostras podem ter várias origens como, por exemplo, ligninas e taninos (SAIZ-JIMENEZ; DE LEEUW, 1986; TEGELAAR et al., 1995). Por exemplo, Van Heemst et al. (1999) atribuiu a origem dos alquilfenóis a polímeros que fazem as ligações entre proteínas e polissacarídeos e, desta forma, outros índices baseados em alquilfenóis para avaliar a degradação da lignina também não são adequados para avaliar a degradação de fenóis.

O 4 vinilfenol (L3) é o mais típico metoxi-fenol derivado de monocotiledôneas (TEGELAAR; DE LEEUW; HOLLOWAY, 1989; SAIZ-JIMENEZ; DE LEEUW, 1986), sendo sua abundância em relação ao 4-vinilguaiacol (L7) e 4-vinilsiringol (L18) no manguezal estudado, maior em SSp. O 4-Vinilfenol também foi dominante em SLg, entretanto, esta dominância desapareceu no solo sob *Rhizophora* e *Avicennia* (SRz/SAv), sugerindo que SSp foi a vegetação pioneira no manguezal estudado.

Nas marismas espanholas, o L3 seguido do L7 foram os compostos dominantes entre as amostras, sugerindo as monocotiledôneas como sua principal fonte. Entretanto, uma alta abundância do L7 foi observada na camada superficial do solo sob *Juncus* (GJc1) e no solo sob *Scirpus* (VSc). As mudanças observadas na composição aparente da lignina em profundidade podem ser devido a mudanças na sequência de vegetação/sedimentação nestes ecossistemas.

¹ BUURMAN, P. (Wageningen University). Dados não publicados.

Tabela 4.3 – Abundância relativa (%) de guaiacóis, siringóis, fenóis e índices de degradação da lignina

Samples	Guaiacóis	Siringóis	Fenóis	C3G/G (1)	C3S/S (2)	C3F/F (3)
.....%.....						
Manguezal de Pai Matos (SP – BR)						
SSp1	3,70	1,52	20,98	0,47	2,43	0,03
SSp2	2,26	1,08	18,30	0,40	2,43	0,03
SSp3	1,60	0,69	14,45	0,41	2,29	0,04
SLg1	2,27	0,99	11,57	0,46	2,78	0,03
SLg2	2,49	0,94	14,74	0,37	1,85	0,03
SLg3	2,26	1,23	10,90	0,50	2,44	0,03
SAv1	5,64	2,09	20,21	0,26	1,71	0,04
SAv2	7,34	2,18	18,88	0,35	1,99	0,03
SAv3	6,45	3,87	13,75	0,54	2,39	0,04
SRz1	6,91	2,71	17,10	0,33	1,59	0,04
SRz2	4,51	2,41	16,57	0,58	2,98	0,03
SRz3	6,50	3,04	18,25	0,52	2,45	0,04
Marismas da Galícia – ES						
GSp3	2,16	0,90	19,86	0,58	3,27	0,03
GSp3	2,23	0,88	18,25	0,57	3,12	0,03
GJm1	8,47	2,82	20,99	0,21	1,54	0,02
GJm3	2,70	0,69	15,06	0,21	2,35	0,02
GPh1	5,24	1,97	28,41	0,33	2,12	0,02
GPhb2	11,41	3,54	29,33	0,24	1,38	0,03
GPhb3	4,62	1,39	18,78	0,34	2,27	0,02
Marisma de Valência – ES						
VPh1	6,01	2,27	26,23	0,34	2,47	0,02
VPh2	11,44	4,27	38,02	0,35	2,47	0,03
VPh3	11,17	4,93	44,41	0,58	2,98	0,03
VSc1	5,36	1,89	26,38	0,46	3,17	0,02
VSc2	4,88	2,20	24,63	0,43	2,50	0,02
VSc3	5,13	2,01	27,89	0,45	3,36	0,02

⁽¹⁾ C3G/G = (L10+L11+L14+L16)/(L1)

⁽²⁾ C3S/S = (L19+L21+L23+L24)/(L9)

⁽³⁾ C3Ph/Ph = (L4+Ph6)/(Ph1)

No manguezal, *Rhizophora* e *Avicennia* geralmente substituem *Spartina* e *Laguncularia*, enquanto que nas marismas, *Spartina* é substituída *Juncus* (Betanzos) e *Phragmites* é substituída por *Scirpus* (Valência). No caso da marisma de Valência, restos mal decompostos de *Phragmites* foram encontrados principalmente no subsolo sob *Scirpus*, suportando esta hipótese.

Entre os compostos *nitrogenados*, a piridina (N1), o pirrole (N2), a x-metilpiridina (N3), 2/3-metilpirrole (N4), a 3/4-metilpiridina, o indole (N10), o x-metil, 1H-indole (N11), o diketodipirrole (N13) e algumas amidas (N15-17) foram os compostos mais abundantes. Uma tendência clara em profundidade somente foi observada para as amostras da marisma de Valência, as quais apresentaram em superfície uma maior quantidade dos compostos nitrogenados de baixo peso molecular (N1-6).

Os compostos nitrogenados podem ser originados tanto de plantas quanto de microorganismos, especialmente os aminoácidos e os aminoaçúcares (CHIAVARI; GALLET, 1992). Van Bergen et al. (1998a) apresentou uma lista dos compostos nitrogenados encontrados na liteira e nos horizontes Ah e B dos solos da estação experimental de Rothamsted e coincidentemente, todos os compostos citados acima foram encontrados ou na liteira ou no solo dessa área experimental. Neste caso, as metilpiridinas, o pirrole e o indole foram mais comuns na MOS, sugerindo uma origem microbiana. O mesmo resultado também foi sugerido por Chefetz et al. (2002) e Calvo et al. (1995) também encontraram alquilpirroles, diketodipirrole e indole em pirogramas de fungos.

Uma grande quantidade de alquilamidas foi identificada nas amostras, mas somente as 4 mais abundantes foram quantificadas. As alquilamidas não são produtos de pirólise comuns no solo e Knicker e Hatcher (1997) sugeriram que as amidas são originadas de algas e que são preservadas no solo pela sua incorporação em estruturas alifáticas. No entanto, muitas ligações eletrostáticas podem surgir entre os grupos amidas e a superfície dos minerais (BRASH; HORBETT, 1995), tornando-as as primeiras candidatas a se adsorverem na superfície negativa dos minerais de argila. Schmidt e Gleixner (2005) também verificaram uma forte adsorção de compostos nitrogenados a argilas e Mikutta et al. (2006), observaram uma grande liberação de compostos nitrogenados após a destruição dos minerais de argila no solo.

Desta forma, se os compostos nitrogenados são os primeiros a se adsorverem às argilas, eles não deveriam aparecer em extratos da MOS, pois as frações fortemente adsorvidas aos minerais de argila são difíceis de extrair. Por outro lado, as amidas poderiam aparecer em solos jovens como os estudados aqui, pois a formação de complexos organo-minerais começa nos estágios iniciais de desenvolvimento do solo.

A série dos *alquenos* com cadeia variando do C₉ ao C₃₀ e a dos *alcanos* com cadeia variando do C₉ ao C₃₅ foram observados em todas as amostras. Os alcanos mostraram uma

predominância das cadeias ímpares sobre as pares do C₂₄ ao C₃₅, sugerindo às plantas superiores como sua origem (SAIZ-JIMENEZ, 1992; ALMENDROS et al., 1996; VAN BERGEN et al., 1998a; VAN BERGEN et al., 1998b; NIEROP; BUURMAN, 1998a; NIEROP; BUURMAN 1998b). Em todas as amostras (manguezais e marismas), também foi observado um aumento da abundância dos alcanos de cadeia longa em profundidade (Figura 4.1), o que sugere uma menor degradação destes compostos nas camadas mais anóxicas do solo (Eh < 100mV) do solo (ver Tabela 4.1).

Os alcanos com cadeia variando do C₁₈ ao C₂₃ foram pouco abundantes e para os de cadeia curta, foi observado um pico máximo para o alcano C₁₅ sob SRz e SAV (Figura 4.1) entre as amostras do manguezal. Nas amostras das marismas, a distribuição dos alcanos foi bastante variável entre as amostras, entretanto, também foi observado um pico para o alcano C₁₅ em GJc3, GPh1, GPhb1, VPh1, VSc1 e VSc3.

Diferentemente dos alcanos, a série dos alquenos apresentou um máximo para o alqueno C₁₀ com um decréscimo gradual em direção aos de cadeia mais longa (distribuição unimodal). No manguezal, as amostras de o solo sob *Rhizophora* (SRz) e a camada superficial do solo sob *Spartina* (SSp1) também apresentaram uma grande abundância do alqueno C₁₅, o qual, assim como o alcano C₁₅, provavelmente é originado dos microorganismos. Os solos sob *Spartina* (SSp) e *Laguncularia* (SLg) foram os que apresentaram a maior abundância dos alquenos de cadeia curta e todas as amostras apresentaram um acréscimo dos alquenos de cadeia longa em profundidade.

Nas marismas, a mesma distribuição unimodal do alqueno C₁₀ ao C₃₀ também foi observada, no entanto, a amostra GPh2b (Galícia) foi a que apresentou a maior quantidade dos alquenos de cadeia curta. Um forte pico do alqueno C₁₅ também foi observado nas amostras superficiais de VPh, VSc, GSp e GJc e nas amostras subsuperficiais de VPh e GSp. Além disso, algumas amostras também apresentaram uma grande abundância do alqueno C₁₂ (VPh2, GPhb1 e GJc1).

Podem existir diversas razões para a separação dos alquenos/alcanos em cadeias curtas *versus* cadeias longas. Os de cadeia longa podem ser atribuídos a MO derivada das plantas (TEGELAAR et al., 1995), enquanto que os de cadeia curta podem ser ou resultado da degradação microbiana dos de cadeia longa como comumente encontrado em solos terrestres e

turfas, ou uma produção específica por parte dos microorganismos (BUURMAN et al., 2006; BUURMAN; PETERSE, MARTIN, 2007).

Figura 4.1 – Distribuição da série de alcanos na matéria orgânica do solo extraída sob os diferentes tipos de vegetação do manguezal de Pai Matos (SP – BR): (a) SSp; (b) SLg; (c) SAV; e d) SRz

Se todos fossem derivados de biopolímeros de plantas tais como cutans e suberans, esperar-se-ia que tanto os alquenos quanto alcanos se comportassem da mesma forma, como realmente ocorrem em alguns solos minerais e orgânicos (turfas). Entretanto, como eles se comportam diferentemente neste estudo, eles são originados ou da decomposição diferencial dos biopolímeros derivados das plantas ou são uma adição específica por parte dos microorganismos.

A distribuição dos alcanos/alquenos ao longo do fator F2 e a localização dos alcanos/alquenos C₁₅ próxima aos hopanoides (St2 e St4) e dos ácidos graxos C₁₅ iso e ante-iso (F15i e F15a, respectivamente) na análise fatorial (Figura 4.2), sugerem sua origem como sendo microbiana, o que é corroborado pelo fato de também ser observado para o solo sob SSp e SLg uma alta abundância para os alcanos de cadeia curta, os quais são originadas da quebra dos de cadeia longa, sugere uma origem microbiana para este composto.

Entre os *ácidos graxos*, foi observada nas amostras uma série com cadeia variando do C₆ ao C₂₀. Também foi observada uma clara predominância dos de cadeias pares sobre os de cadeias ímpares, o que sugere uma origem microbiana a estes compostos (KILLOPS; KILLOPS, 2005). O ácido graxo C₁₆ foi o mais abundante entre os de cadeia mais longa e os ácidos graxos C₈ e C₁₂ foram os mais abundantes entre os de cadeia mais curta. Pequenas quantidades dos ácidos graxos de origem microbiana como o C₁₅ iso e anti-iso (CHEFETZ et al., 2002) também foram observados nas amostras.

O ácido graxo C₁₂ tem sido atribuído a microorganismos, enquanto que os ácidos graxos C₁₄, C₁₆ e C₁₈ são comuns tanto em plantas quanto em microorganismos. Geralmente os ácidos graxos C₁₆ e C₁₈ são típicos de biopolímeros de plantas como a cutina e a suberina (TEGELAAR et al., 1989; ALMENDROS et al., 1996; CHEFETZ et al., 2002), mas também foram encontrados em as bactérias redutoras de sulfato (COLEMAN et al., 1993).

Dentre os esteróis, o esqualeno (St1), alguns hopanoides (St2 e St4) e um “cholest-5-ene-3-ol-” (St3) também foram observados e quantificados. Mais esteróis como o St2, o St3 também foram identificados nas amostras, entretanto, devido a sua pouca abundância não foram quantificados.

Uma grande abundância de esqualeno foi verificada nas amostras SSp3 (7,19%), SAv3 (3,69%), SLg1 (3,04%), SLg3 (4,11%) do manguezal e nas amostras VSc2 (7,05%) e VSc3 (2,32%) da marisma de Valência. Particularmente, além de ser encontrado no óleo de tubarão,

o esqualeno também é encontrado em óleos vegetais e fungos (KILLOPS; KILLOPS, 2005), enquanto os hopanoides são esteróis típicos de bactérias (VAN BERGEN et al., 1998c). Devido à dificuldade em estabelecer sua origem, a alta abundância de esqualeno nas amostras é difícil de explicar.

Uma série de *metilcetonas* com cadeias variando do C_{25} ao C_{33} e duas metilcetonas irregulares (Mc1 e Mc2) também foram identificadas nas amostras. Devido a serem produtos de degradação microbiana de alcanos (BUURMAN et al., 2006), as metilcetonas apresentaram uma similar dominância das de cadeias ímpares sobre as pares, sendo a metilcetona C_{33} a mais abundante entre as amostras do manguezal e as metilcetonas C_{25} e a C_{27} as mais abundantes entre as amostras das marismas.

Os *poliaromáticos* foram representados pelo naftaleno (Pa1), alguns alquilnaftalenos (Pa2-Pa6) e pelo antraceno (Pa7). Pa2 e Pa3 foram os mais abundantes nas amostras do manguezal, entretanto, tendências claras em profundidade não foram observadas. Além disso, as amostras da marisma de Valência foram as que apresentaram a menor quantidade de poliaromáticos entre as amostras.

Quanto à sua origem, Pa1 pode ser derivado de esteróis, enquanto que os alquilnaftalenos (Pa2-6) geralmente são típicos em áreas que sofreram queima (KAAL et al., 2007a). No entanto, a MO extraída do solo em que a vegetação frequentemente sofre queima (GPhb1 e GPhb2) não apresentou um acréscimo destes compostos. Buurman et al. (2006) também encontraram grande quantidade de poliaromáticos em solos sem evidência de queima.

4.2.2.2 Análise fatorial

4.2.2.2.1 Cargas fatoriais

A análise de fatores dos 166 produtos de pirólise quantificados nas 25 amostras indicou que o fator F1 explicou 43,28 %, o fator F2 13,18 % (Acumulado: 56,46 %), o fator F3 10,15 % (66,6 %), o fator F4 6,25 % (72,86 %), fator F5 5,16 % (78,0 %) e o fator F6 3,27 % (81,3 %) da variância da variância total dos dados.

Desta forma, os dois primeiros fatores explicaram aproximadamente 56,4 % da variância total dos dados, o que é um bom resultado considerando o pequeno número de amostras (25)

em relação ao número de compostos utilizadas na análise. Alguns produtos de pirólise também apresentaram altas cargas fatoriais nos demais fatores (F3-6), sugerindo mais fontes de variabilidade na composição da MOS extraída das amostras, entretanto, como foram poucos, somente serão discutidos neste estudo os fatores F1 e F2.

A Tabela 1 mostra as cargas fatoriais de cada produto de pirólise quantificado e a Figura 4.2 a distribuição destes ao longo dos fatores F1 e F2.

Figura 4.2 - Gráfico mostrando a distribuição dos 166 produtos de pirólise utilizados na análise fatorial ao longo dos fatores F1 e F2

As ligninas apresentaram altas cargas positivas no fator F1 e cargas negativas no fator F2, localizando-se em sua grande maioria na parte inferior direita do gráfico. Porém, o 4-formilsiringol (L20) localiza-se fora do grupo das ligninas (mais à esquerda), o que

possivelmente está relacionado à sua menor abundância relativa entre os demais compostos derivados da lignina nas amostras refletindo, portanto, um maior erro relativo.

Os fenóis também apresentaram altas cargas fatoriais no fator F1, entretanto, tanto positivas quanto negativas no fator F2, sobrepondo grande parte dos fragmentos derivados da lignina. O fenol (F1), o 3/4-metilfenol (F3), o etilfenol (F5) e o 4-propilfenol (F6) localizam-se juntamente com o grupo das ligninas, enquanto o x-metilfenol (F2) e o 2,5-dimetilfenol (F4), localizam-se acima do grupo das ligninas e o x-metoxitrimetilfenol (F7) e o 3, 5-dimetoxifenol (F8), localizam-se afastados do grupo das ligninas (parte esquerda do gráfico).

Os polissacarídeos estão bastante dispersos no gráfico, principalmente no fator F1. Os levo-açúcares Ps12 e Ps16, os quais são produtos de pirólise derivados da lignocelulose, localizam-se mais em direção ao grupo das ligninas e dois benzofurans (Ps9 e Ps11), o 2-metilbenzofuran (Ps9) e o 4, 7, dimetilbenzofuran (Ps11), os quais geralmente são considerados produtos de queima, localizam-se na parte superior esquerda do gráfico. Os demais benzofurans estão dispersos no gráfico.

Os compostos aromáticos e os poliaromáticos apresentaram altas cargas negativas no fator F1 e positivas no fator F2, localizando-se na parte superior esquerda do gráfico. Devido à maioria dos solos investigados não apresentarem incidência de queimadas (exceto GPhb1 e GPhb2), é improvável que os poliaromáticos sejam produtos de queima.

Assim, devido ao fato de grande parte dos compostos nitrogenados também apresentarem altas cargas negativas no fator F1 e altas cargas negativas no fator F2, localizando-se na parte superior esquerda do gráfico, é provável que os compostos aromáticos e os nitrogenados representem proteínas microbianas, enquanto os poliaromáticos sejam associados a esteróis microbianos. Somente o catecol (A7), o qual provavelmente é um produto de pirólise de taninos, não se agrupou com os compostos aromáticos, localizando-se mais na parte central do gráfico.

Os compostos nitrogenados dividem-se em dois grupos, o primeiro localizado na parte superior esquerda no gráfico (N1-9), podendo ser originados de proteínas microbianas e o segundo, contendo o indole (N10), o metilindole (11), o dimetilindole (12) e o diketodipirrole (13) localiza-se entre o primeiro e o grupo das ligninas, o que sugere que eles podem ser originados tanto das plantas quanto de microorganismos. As alquilamidas (N14-17) não plotaram juntamente com os demais compostos nitrogenados, o que pode indicar uma origem

distinta. Mesmo assim, as amidas quantificadas foram selecionadas de um grande grupo de amidas identificadas e provavelmente não são representativas deste grupo. As alquilamidas necessitam ser melhores estudadas.

A maioria dos compostos alifáticos (a série de alcanos e alquenos, os álcoois, os ácidos graxos e metilcetonas) apresentou altas cargas fatoriais negativas no fator F1 e no fator F2, distribuindo-se na parte inferior esquerda do gráfico. No grupo dos alcanos e alquenos existe uma tendência geral de os de cadeias curtas se localizarem em direção a parte central esquerda do gráfico. Quanto ao alqueno/alcano C₁₅, mesmo localizando-se um pouco afastado dos alcanos/alquenos de cadeia curta, eles estão próximos aos ácidos graxos C₁₅ iso e anti-iso e aos esteróis microbianos (St2 e St4), comprovando sua origem como sendo microbiológica.

Os ácidos graxos localizam-se na sua grande maioria perto do grupo dos alcanos/alquenos de cadeia curta, exceto o Ag6, o Ag8, o Ag10 e o Ag20, os quais se localizam próximos do alcano e do alqueno C₁₅. Este resultado, assim como a predominância dos de cadeias pares sobre os ímpares, também sugere uma origem microbiológica para os ácidos graxos. Para as metilcetonas, comportamento similar aos ácidos graxos pode ser observado, enquanto que para os álcoois, o fato de se localizarem perto dos alcanos e alquenos de cadeia longa sugere sua fonte como sendo o material orgânica derivada das plantas.

Assim, a distribuição dos produtos de pirólise no gráfico das cargas fatoriais permite a seguinte interpretação dos fatores F1 e F2: Os grupos da lignina e dos levo-açúcares (Ps12, Ps15 e Ps16) localizados no quadrante inferior esquerdo do gráfico representam compostos orgânicos relativamente frescos derivados das plantas. Considerando que a degradação da lignina é fortemente retardada pela predominante condição anóxica dos solos estudados, este resultado é lógico. Ainda, outros polissacarídeos como o Ps7, o Ps10 e o Ps14, os quais se localizam próximos ao grupo das ligninas também parecem representar material orgânico derivado das plantas.

As cargas negativas no fator F1 são ocasionadas por uma grande abundância de alcanos/alquenos, ácidos graxos, aromáticos e, em uma menor quantidade, por alguns compostos nitrogenados. Em solos orgânicos (turfas), compostos alifáticos como alcanos e alquenos também são residualmente acumulados no solo pela decomposição anaeróbica, enquanto que os compostos derivados da lignina são pouco alterados (PONTEVEDRA-POMBAL et al., 2001; BUURMAN et al., 2006).

No fator F2, as cargas negativas observadas para as séries de alcanos e alquenos sugerem que uma acumulação relativa sem degradação é representada pelo quadrante inferior esquerdo na Figura 4.2 (alcanos/alquenos $> C_{27}$), enquanto que a degradação de compostos alifáticos com uma concomitante adição microbiana é representada pelo quadrante superior esquerdo do gráfico (alcanos/acenos de cadeia curta, aromáticos, alguns compostos nitrogenados e ácidos graxos de cadeia curta).

Assim, se as cargas positivas no fator F2 representam decomposição da MOS e uma contribuição microbiana, as cargas negativas provavelmente representam o acúmulo de biopolímeros derivados das plantas no solo. Além disso, devido ao fato de os quadrantes inferiores conterem compostos derivados da adição da MO fresca derivada das plantas, a diferenciação entre eles provavelmente está relacionada à abundância de biopolímeros alifáticos, principalmente alcanos e alquenos, *versus* a abundância de lignina e celulose presente na vegetação das áreas de estudo.

4.2.2.2.2 Escores fatoriais

As considerações acima permitem uma interpretação das amostras no gráfico dos escores fatoriais para as áreas de estudo, os quais representam o peso que cada amostra tem no gráfico das cargas fatoriais (Figura 4.2). Para facilitar o entendimento do comportamento das amostras em função de sua composição química, os gráficos dos escores fatoriais para as duas áreas estudadas foram preparados separadamente, ou seja, um gráfico contendo somente as amostras do manguezal (Figura 4.3a) e outro gráfico contendo somente as amostras das marismas espanholas (Figura 4.3b). Ambos estão conectados ao gráfico das cargas fatoriais (Figura 4.2).

Nas amostras dos manguezais (Figura 4.3a), as amostras de *Avicennia* (SAv) e *Rizhophora* (SRz) estão claramente separadas das amostras de *Laguncularia* (SLg) e *Spartina* (SSp), localizando-se na parte direita do gráfico (ligninas), sugerindo uma alta adição de material lignificado no solo sob estas espécies.

Figura 4.3 – Gráfico dos escores fatoriais (F1xF2) das 25 amostras utilizadas na análise fatorial: **(a)** amostras do manguezal (Ilha de Pai Matos, SP, BR); **(b)** amostras das marismas espanholas (Galícia e Valência)

Entre os diferentes tipos de vegetação presentes no manguezal estudado, *Rhizophora* é a espécie que apresenta os maiores teores de lignina e taninos e menores teores de N (TWILLEY; LUGO; ZUCCA, 1986; MIDDLETON; MACKEE, 2001), enquanto que a *Avicennia* apresenta

uma localização central e uma grande emissão de pneumatóforos, os quais retardam a decomposição e a remoção pelas marés da liteira depositada na superfície do solo (HUTCHINGS; SAENGER, 1987), respectivamente, explicando desta forma, a grande contribuição de material orgânico fresco no solo sob estas vegetações. Os maiores teores de CT e a maior relação C/N no solo (Tabela 1) sob estes tipos de vegetação suportam esta hipótese.

As amostras de *Spartina* (SSp) e *Laguncularia* (SLg), as quais localizam-se na parte esquerda do gráfico, estão distribuídas ao longo do fator F2 (escores fatoriais), isto é, tanto na parte referente a adição de compostos “microbianos” quanto da adição de compostos “alifáticos”, sugerindo a presença de uma MOS mais decomposta no solo sob esses tipos de vegetação. A condição mais óxica do solo observada em SSp neste estudo (Tabela 4.1) e tanto para SSp quanto SLg por Otero et al. (2006) e Ferreira et al. (2007a) durante a maré baixa podem explicar esse resultado. Neste caso, as plantas oxidam a sua rizosfera para evitar o efeito tóxico de substâncias produzidas durante o processo de redução no solo (Fe^{+2} , Mn^{+2} , S^{-2}) favorecendo a sua aeração e, conseqüentemente, a atividade microbiana.

No entanto, considerando que estes tipos de vegetação estão localizados na franja leste do manguezal estudado, onde existe uma deposição preferencial de sedimentos (CUNHAL-LIGNON, 2001), também é possível que ocorra um menor grau de mistura da MO derivada das plantas (SSp e SLg) com a MO mais humificada derivada dos solos de ecossistemas terrestres previamente sedimentada neste local. Mendonça, Armando e Santos (2004) também sugeriram o mesmo ao comparar amostras subsuperficiais de marismas vegetadas e não vegetadas. No entanto, a comparação das características da MO presente nos sedimentos depositados na franja do manguezal estudado com a MO do solo da área estudada é necessária para confirmar essa hipótese.

Embora não sendo claras as tendências em profundidade para as amostras provenientes do manguezal estudado, três amostras subsuperficiais (SSp3, SLg3 e SAv3) plotaram na parte inferior esquerda da Figura 4.3a, sugerindo a acumulação de compostos alifáticos relativamente não decompostos neste local. Esta hipótese é suportada pela maior concentração de raízes em profundidade verificada no solo destes tipos de vegetação na área de estudo (OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007a).

A amostra superficial de *Laguncularia* (SLg1) também se localiza juntamente com as amostras subsuperficiais dos demais tipos de vegetação, o que provavelmente ocorre devido a

menor característica estrutural das árvores de *Laguncularia* no local amostrado (CUNHA-LIGNON, 2001) e pela menor quantidade de raízes verificadas para SLg entre as diferentes vegetações da área de estudo (FERREIRA et al., 2007a) sugerindo desta forma, uma menor adição de biomassa e uma menor contribuição de compostos lignificados no solo sob esse tipo de vegetação. Este resultado também está de acordo com o menor teor de CT verificado em SLg (Tabela 4.1). Já as demais amostras superficiais (SSp1, SSp2, SLg2, SRz2), as quais apresentaram uma maior quantidade de raízes vivas (OTERO et al., 2006), estão localizadas na região referente à decomposição da MOS e da adição de compostos microbianos no solo (parte superior esquerda do gráfico; Figura 4.2).

As escalas dos escores fatoriais (Figura 4.3ab) mostram que as marismas espanholas (Figura 4.3b) apresentaram uma maior variação química em relação às amostras do manguezal. Além disso, algumas amostras da região da Galícia (GSp1, GSp2, GJc2 e GPhb2) localizam-se na região da decomposição da MOS e da acumulação de produtos microbianos no solo, enquanto que as demais (GJc1, GPh1 e GPhb1) localizam-se mais em direção ao grupo das ligninas e compostos fenólicos.

As amostras da marisma de Valência (VSc1 e VPh) se localizam mais à direita (ligninas + fenóis) e VSc2 e VSc3 mais em direção aos quadrante inferior esquerdo (compostos alifáticos de cadeia longa) do gráfico, o que sugere que estas amostras são menos degradadas do que as amostras da Galícia e do manguezal.

Além da variação na adição de biomassa entre os diferentes tipos de vegetação entre os diferentes locais estudados, o que é refletido no CT (Tabela 4.1), a marisma de Valência é inundada durante todo o ano, o que cria um ambiente anóxico no solo e inibe a decomposição da MOS, enquanto que nas amostras da Ría de Betanzos (SSp e SJc) e do manguezal, a variação das marés permite uma eventual aeração do solo e maior decomposição da MOS. Além disso, as marismas da Galícia também pode apresentar uma maior contribuição da MO de origem terrestre como sugerido por Mendonça, Armando e Santos (2004).

As amostras de VPh e VSc da marisma de Valência também se distribuíram separadamente no gráfico. As amostras de VPh apresentaram uma maior concentração de ligninas do que VSc, o que provavelmente está relacionado a maior adição de biomassa em VPh. No entanto, diferentes tendências em profundidades foram observadas entre estes tipos de vegetação, isto é, sob *Scirpus* parece ocorrer um acréscimo irregular de compostos alifáticos de

cadeia longa em profundidade, acompanhada por um decréscimo no teor de lignina, enquanto sob *Phragmites* (VPh), o teor de lignina parece aumentar em profundidade. Restos moderadamente decompostos de VPh em profundidade no solo sob VSc provavelmente seja a causa da maior alifaticidade em profundidade para o solo sob VSc.

4.3 Conclusões

A composição da MOS do manguezal e das marismas estudadas foi influenciada por dois fatores principais: 1) variação na ocorrência de materiais lignificados; e 2) pelo o processo de decomposição da MOS, o qual reduz os teores de lignina, degrada compostos alifáticos de cadeia longa e contribui com a adição de compostos de origem microbiana com altos teores de compostos nitrogenados e aromáticos.

As variações químicas nas amostras das marismas foram maiores do que a das amostras dos manguezais, o que provavelmente ocorreu devido às marismas envolverem tanto ambientes permanentemente saturados quanto de variação periódica das marés, enquanto o manguezal estudado envolveu somente um ambiente de variação periódica da maré. Assim, a marisma de Valência por permanecer constantemente alagada, apresentou uma melhor preservação da MOS e as demais amostras uma MOS mais humificada.

No manguezal, as mudanças na vegetação (*Spartina versus* arbóreas) foram percebidas na composição da lignina, no entanto, diferenças na composição da lignina também foram percebidas entre as amostras das marismas, o que provavelmente ocorreu devido à variabilidade no ambiente de decomposição entre estas. Assim, diferentemente da maioria dos solos terrestres, os quais apresentam condições de aerobiose mais constantes, os guaiacóis foram mais fortemente degradados do que os siringóis; enquanto que os fenóis foram mais fortemente degradados que ambos.

Mudanças claras na composição da MOS e nas tendências em profundidade no ecossistema manguezal e nas marismas estudadas foram difíceis de interpretar devido ao reduzido número de amostras utilizadas. No entanto, a análise da MOS por meio da Pi-CG/EM permitiu uma distinção entre as diferentes áreas de estudo e forneceu informações sobre a diferente composição e efeitos da adição microbiana nos solos.

Desta forma, para uma interpretação mais detalhada sobre a composição da MOS nestes ecossistemas, como por exemplo, as tendências em profundidade, mais informações sobre as amostras subsuperficiais e a contribuição das diferentes vegetações deve ser estabelecida. Ainda, um maior número de perfis de cada tipo de vegetação também deve ser analisado.

Referências

- ALBERTS, J.J.; FILIP, Z.; PRICE, M.T.; WILLIAMS, D.J. Elemental composition, stable carbon isotope ratio and spectrophotometric properties of humic substances occurring in a salt marsh estuary. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 5, p. 455-467, 1988.
- ALLEN, J.R.L. Morphodynamics of Holocene salt marshes: a review sketch from the Atlantic and Southern North Sea coasts of Europe. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v. 19, n. 12, p. 1155-1231, 2000.
- ALMENDROS, G.; GUADALIX, M.E.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; MARTIN, F. Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 24, n. 7, p. 651-659, 1996.
- BRASH, J.L.; HORBETT, T.A. Proteins at interfaces: an overview. In: HORBETT, T.A.; BRASH, J.L. **Proteins at interfaces**. II: fundamentals and applications. Washington: American Chemical Society, 1995. chap. 1. p. 1-25.
- BUURMAN, P.; NIEROP, K.G.J. NaOH and Na-Na₄P₂O₇-extractable organic matter in two allophanic volcanic ash soils of the Azores Islands – quantified pyrolysis-GC/MS data and factor analysis. In: ARNALDS, O.; BARTOLI, F.; BUURMAN, P.; OSKARSSON, H.; STOOPS, G.; GARCIA-RODEJA, E. **Soils of volcanic regions in Europe**. Berlin: Springer, 2007. p. 401-410.
- BUURMAN, P.; PETERSE, F.; MARTIN, G.A. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican andosol catena. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, p. 1330-1347, 2007.
- BUURMAN, P.; NIEROP, K.G.J.; PONTEVEDRA-POMBAL, X.; MARTINEZ-CORTIZAS, A. Molecular chemistry by pyrolysis-GC/MS of selected samples of the Penido Vello peat deposit, Galicia, NW Spain. In: MARTINI, I. P.; MARTINEZ-CORTIZAS, A.; CESWORTH, W. **Peatlands: evolution and records of environmental and climate change**. Amsterdam: Elsevier, 2006. chap. 10, p. 217-240.

BUURMAN, P.; SCHELLEKENS, J.; FRITZE, H.; NIEROP, K. G. J. Selective depletion of organic matter in mottled podzol horizons. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 607-621, 2007.

BUURMAN, P.; VAN BERGEN, P.F.; JONGMANS, A.G.; MEIJER, E.L.; DURAN, B.; VAN LAGEN, B. Spatial and temporal variation in podzol organic matter studied by pyrolysis gas chromatography / mass spectrometry and micromorphology. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 56, p. 253-270, 2005.

CALVO, A.M.; TERRON, M.C.; FIDALGO, M.L.; PELAYO, J.M.; GALLETTI, G.C.; GONZALEZ, A.E. Pyrolysis gas-chromatography mass-spectrometry characterization of wheat-straw alkaline-cooking effluents after biological treatment with the fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Ganoderma australe*. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 309, n. 1/3, p. 145-152, 1995.

CHEFTZ, B.; SALLOUM, M.J.; DESHMUKH, A.P.; HATCHER, P.G. Structural components of humic acids as determined by chemical modification and ^{13}C -NMR, Pyrolysis and Thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, p. 1159-1171, 2002.

CHIAVARI, G.; GALLETTI, G.C. Pyrolysis-gas chromatography mass-spectrometry of amino-acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 24, n. 2, p. 123-137, 1992.

CHMURA, G.L.; ANISFIELD, S.C.; CAHOON, D.R.; LYNCH, J.C. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 17, n. 4, p. 1-12, 2003.

COLEMAN, M.L.; HEDRICK, D.B.; LOVELEY, D.R.; WHITE, D.C.; PYE, K. Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate reducing bacteria. **Nature**, London, v. 361, p. 436-438, 1993.

CUNHA-LIGNON, M. **Dinâmica do manguezal do sistema Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo - Brazil**. 2001. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

DITTMAR, T.; LARA, R.J. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 65, n. 9, p. 1417-1428, 2001.

FAO. **The world's mangrove: 1980-2005**. Rome, 2007. 80 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/010/a1427e/a1427e00.htm>>. Acesso em: 29 abr. 2008.

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, p. 36-46, 2007a.

FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X.L.; MACIAS, F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. **Catena**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 79-91, 2007b.

FOGEL, M.L.; SPRAGUE, E. K.; GIZE, A. P.; FREY, R.W. Diagenesis of organic matter in Georgia salt marshes. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, London, v. 28, n. 2, p. 211-230, 1989.

GALLETTI, G.C.; REEVES, J.B. Pyrolysis – gas chromatography ion-trap detection of polyphenols (vegetable tannins) - preliminary-results. **Organic Mass Spectrometry**, Chichester, v. 27, n. 3, p. 226-230, 1992.

HEMMINGA, M.A.; KLAP, V.A.; VANSOELLEN, J.; BOON, J.J. Effect of salt-marsh inundation on estuarine particulate organic-matter characteristics. **Marine Ecology-Progress Series**, Oldendorf, v. 99, n. 1/2, p. 153-161, 1993.

HEMMINGA, M.A.; KLAP, V.A.; VANSOELLEN, J.; DE LEEUW, J.; BOON, J.J. Shifts in seston characteristics after inundation of a European coastal salt-marsh. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 37, n. 7, p. 1559-1564, 1992.

HUTCHINGS, P.A.; SAENGER, P. **Ecology of mangroves**. Queensland: University of Brisbane Press, 1987. 388 p.

KAAL, J.; MARTINEZ-CORTIZAS, A.; NIEROP, K.G.J.; BUURMAN, P. Accumulation of black carbon in a colluvial Atlantic ranker from NW Spain – a detailed pyrolysis-GC/MS study. **Applied Geochemistry**, Oxford, 2007. In press.

KAAL, J.; BALDOCK, A.; BUURMAN, P.; NIEROP, K.G.J.; PONTEVEDRA-POMBAL, X.; MARTINEZ-CORTIZAS, A. Evaluating pyrolysis-GC/MS and ^{13}C CPMAS NMR in conjunction with a molecular mixing model of the Penido Vello peat deposit, NW Spain. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 38, p. 1097-1111, 2007.

KILLOPS, S.K.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. Malden: Blackwell, 2005. 393 p.

KLAP, V.A.; BOON, J. J.; HEMMINGA, M. A.; VAN SOELEN, J. Assessment of the Molecular Composition of Particulate Organic Matter Exchanged Between the Saeftinghe Salt Marsh (Southwestern Netherlands) and the Adjacent Water System. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 54, n. 3/4, p. 221-243, 1996.

KNICKER, H.; HATCHER, P.G. Survival of protein in an organic-rich sediment: possible protection by encapsulation in organic matter. **Naturwissenschaften**. Berlin, v. 84, n. 6, p. 231-234, 1997.

LACERDA, L.D. **Mangrove ecosystems: functions and management**. New York: Springer, 2001. 292 p.

LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H.R. Advances in analytical pyrolysis of soil organic matter. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 49, p. 359-383, 1999.

LONG, S.P.; MASON, C.F. **Saltmarsh ecology**. New York: Blackie. 1983. 159 p.

LU, X.Q.; MAIE, N.; HANNA, J.V.; CHILDERS, D.L.; JAFFE, R. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. **Water Research**, New York, v. 37, n. 11, p. 2599-2606, 2003.

MENDONÇA, A.; ARMANDO, C.D.; SANTOS, E.B.H. Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and non vegetated sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 69, n. 159-174, 2004.

MIDDLETON, B.A.; MCKEE, K.L. Degradation of mangrove tissues and implications for peat formation in Belizean Island forests. **Journal of Ecology**, Oxford, v. 89, n. 5, p. 818-828, 2001.

MIKUTTA, R.; KLEBER, M.; TORN, M.S.; JAHN, R. Stabilization of soil organic matter: association with minerals of chemical recalcitrance. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 77, p. 25-56, 2006.

MILORI, D.M.B.P; MARTIN-NETO, L; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V.S. Humification degree of soil humic acids determined by Fluorescence Spectroscopy. **Soil Science**, Madison, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

NELSON, P.N.; BALDOCK, J.A. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ^{13}C -NMR and elemental analysis. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 72, p. 1-34, 2005.

NIEROP, K.G.J. Temporal and Vertical organic matter differentiation along a vegetation succession as revealed by pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 61, n. 111-132, 2001.

NIEROP, K.G.J.; BUURMAN, P. Water-soluble organic matter in incipient Podzols: accumulation in B horizons or in fibers? **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, p. 701-711, 1999a.

_____. Composition of soil organic matter and its water-soluble fraction under young vegetation on drift sand, Central Netherlands - Reply. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, p. 546-547, 1999b.

NIEROP, K.G.J.; VAN LAGEN, B.; BUURMAN, P. Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. **Geoderma**, Amsterdam, v. 100, n. 1/2, p. 1-24, 2001.

NIEROP, K.G.J.; VAN BERGEN, P.F.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. NaOH and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extractable organic matter in two allophanic volcanic ash soils of the Azores Islands—a pyrolysis GC/MS study. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, p. 36-51, 2005.

OADES J.M. The retention of organic matter in soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 5, n. 1, p. 35-70, 1988.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananéia-Brazil). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 21, p. 2171-2186, 2006.

PINHEIRO-DICK, D.; GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KOGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Characteristic of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, p. 19-333, 2005.

PONTEVEDRA-POMBAL, X.; MARTINEZ CORTIZAS, A.; GARCÍA RODEJA, E.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. Composición y transformación de la materia orgánica en un histosol de la Serra do Xistral (norte de Galicia) mediante CPMAS ^{13}C -NMR. **Edafología**, Madrid, v. 8, p. 67-79, 2001.

RALPH, J. HATFIELD, R. D. Pyrolysis-GC/MS characterization of forage materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 39, n. 8, p. 1426-1437, 1991.

ROSA A.H.; SIMÕES M.L.; OLIVEIRA L.C.D.; ROCHA J.C.; MARTIN-NETO, L., MILLORI D.M.B.P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, p. 1-10, 2005.

SAIZ-JIMENEZ, C. Applications of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to the study of humic substances: evidence of aliphatics biopolymers and sedimentary and terrestrial humic acids. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 117, p. 13-25, 1992.

SAIZ-JIMENEZ, C.; DE LEEUW, J.W. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 9, n. 2, p. 99-119, 1986.

SÁNCHEZ, J.M.; OTERO, X.L.; IZCO, J. Relationships Between Vegetation and Environmental Characteristics in a Salt-Marsh System on the Coast of Northwest Spain. **Plant Ecology**, Dordrecht, v. 136, n. 1, p. 1-8, 1998.

SCHMIDT, M.W.I.; GLEIXNER, G. Carbon and nitrogen isotope composition of bulk soils, particle-size fractions and organic matter after treatment with hydrofluoric acid. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 56, p. 407-416, 2005.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 26, n. 1, p. 1-15, 1997.

SCHULTEN, H.R.; PLAGE, B.; SCHNITZER, M. A chemical structure for humic substances. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 78, p. 311–312, 1991.

STUCZYNSKI, T.I.; MCCARTHY, G.W.; REEVES, J.B.; WRIGHT, R.J. Use of pyrolysis GC/MS for assessing changes in soil organic matter quality. **Soil Science**, Madison, v. 162, p. 97–105, 1997.

TEGELAAR, E.W.; DE LEEUW, J.W.; HOLLOWAY, P.J. Some mechanisms of flash pyrolysis of naturally-occurring higher-plant polyesters. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.15, p. 289-295, 1989.

TEGELAAR, E.W.; HOLLMAN, G.; VANDERVEGT, P.; DELEEUW, J.W.; HOLLOWAY, P. J. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species - recognition of an insoluble, nonhydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 239-251, 1995.

TWILLEY, R.R.; LUGO, A.E.; ZUCCA, C.P. Litter production and turnover in basin mangrove forests in Southwest Florida. **Ecology**, Brooklyn, v. 67, n. 3, p. 670-683, 1986.

VAN BERGEN, P.F.; BULL, I.D.; POULTON, P.R.; EVERSLED, R.P. Organic geochemical studies of soil from Rothamsted Classical Experiments: I-Total lipids extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Boradbank Wilderness. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 26, p 117-135, 1998a.

VAN BERGEN, P.F.; FLANNERY, M.B.; POULTON, P.R.; EVERSLED, R.P. Organic geochemical studies of soils from Rothamsted Experimental Station: III - Nitrogen-containing organic matter in soil from Geescroft Wilderness. **ACS Symposium Series**, Oxford, v. 707, p. 321-338, 1998b.

VAN BERGEN, P.F.; NOTT, C.J.; BULL, I.D.; POULTON, P.R.; EVERSLED, R.P. Organic Geochemical Studies of Soils From the Rothamsted Classical Experiments - IV. Preliminary Results From a Study of the Effect of Soil Ph on Organic Matter Decay. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 29, n. 5/7, p. 1779-1795, 1998c.

VAN HEEMST, J.D.H.; VAN BERGEN, P.F.; STANKIEWICZ, B.A.; DE LEEUW, J.W. Multiple sources of alkylphenols produced upon pyrolysis of DOM, POM, and recent sediments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 52, p. 239-256, 1999c.