

IV-149 – AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA (MOD) AO LONGO DO LITORAL PARANAENSE ATREVÉS DE MATRIZES DE EXCITAÇÃO-EMIÇÃO DE FLUORESCÊNCIA (MEE)

Mauricius Marques dos Santos ⁽¹⁾

Graduando em Química Tecnológica com ênfase Ambiental /Licenciatura em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR

Alessandra Honjo Ide ⁽¹⁾

Graduanda em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR

Fernanda Dittmar Cardoso ⁽¹⁾

Graduanda em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR

Alinne Mizukawa ⁽²⁾

Graduada em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Mestranda em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental na Universidade Federal do Paraná/UFPR

Júlio César Rodrigues de Azevedo ^(1,2)

Graduado em Química pela PUC-PR. Mestrado em Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutorado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais. Professor Adjunto do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR

Endereço ⁽¹⁾: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Departamento Acadêmico de Química e Biologia-DAQBi. Avenida Sete de Setembro, 3165 - Rebouças – Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666 - e-mail: mauricius_mds@hotmail.com

Endereço ⁽²⁾: A Universidade Federal do Paraná-UFPR. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - PPGERHA. Jardim das Américas– Curitiba - PR - CEP: 81531-990 - Brasil - Tel: (41) 3361-3143.

RESUMO

A matéria orgânica dissolvida desempenha um papel muito importante nos ambientes aquáticos e por isso a análise de suas características se faz importante. Muitas técnicas analíticas vêm sendo empregadas para tais fins, dentre elas a espectroscopia molecular de fluorescência é uma técnica que permite análises de diversas amostras de forma rápida e sem a necessidade de preparo extensivo. Neste estudo foram empregadas matrizes de excitação-emissão de fluorescência para o estudo da MOD em 25 amostras, coletadas em Junho de 2010, da região litorânea do estado do Paraná, da Baía de Paranaguá e Baía de Guaraqueçaba.

A análise dos gráficos de contorno das MEE possibilitou a observação da predominância de material humico de origem terrestre nos ambientes: Rio Saí, Rio Tenente, Balneário Eliane e Barranco. Já nas outras amostras da região litorânea do estado foi possível a identificação de uma região no semelhante a proteínas, que pode estar relacionado tanto a produção primária no ambiente como com a presença de águas residuárias.

Nas amostras da região do Complexo Estuarino de Paranaguá foi observada uma significativa redução na intensidade de fluorescência observada, o que pode ser relacionado com a baixa concentração de COD nessa região, observou-se dois picos de fluorescência nessas amostras, um relacionado com material de origem terrestre e um segundo pico que pode estar relacionado com uma mistura de compostos de origem no próprio ambiente estuarino com material de origem terrestre.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria Orgânica, Fluorescência, MEE, Litoral Paranaense, CEP.

INTRODUÇÃO

Ambientes costeiros estão submetidos a uma série de eventos, muitos deles relacionados às marés, que realizam a troca e mistura de águas doces e salgadas. Um dos grupos de compostos sujeitos a essas variações é matéria orgânica dissolvida (MOD) que está distribuída em ambas as frações e constitui a principal fonte de carbono nesses ambientes. O estudo das características e propriedades da MOD se faz importante, pois a mesma pode afetar a atividade biológica do ambiente, auxiliar no transporte de elementos traço e hidrocarbonetos derivados do petróleo e até mesmo influenciar nas propriedades físicas da água (JIANG *et al.*, 2008).

A MOD é constituída de compostos lábeis, como aminoácidos, carboidratos, hidrocarbonetos, ácidos graxos e compostos fenólicos, que correspondem a cerca de 25% da MOD, e de compostos não lábeis como as substâncias húmicas que correspondem, geralmente, a maior parte da MOD. As substâncias húmicas podem ainda ser divididas em ácidos fulvicos, ácidos húmicos e humina, sendo diferenciados de acordo a sua solubilidade em água de acordo com o pH do meio. Tais compostos possuem uma grande complexidade estrutural e diversos grupos funcionais, e, o isolamento das frações da MOD para a sua análise pode ser dispendioso e demorado, sendo assim técnicas que reduzem o preparo de amostra e que possibilitam a obtenção de resultados com maior velocidade e a análise de uma maior número de amostras são preferidas em relação ao isolamento da MOD.

A MOD possui características distintas quanto a absorção de luz e de fluorescência, e pode ser investigada de acordo com essas características (BAKER & SPENCER, 2004). E essas características dos espectros de fluorescência podem ser alteradas de acordo com o pH do meio, a força iônica, a temperatura, o potencial redox, a interação com íons metálicos e de acordo com a composição e estrutura da própria MOD (PEURAVUORI *et al.*, 2002).

Existem diversos modos de utilizar a espectroscopia molecular de fluorescência na avaliação da matéria orgânica em ambientes aquáticos, dentre esses se encontram espectros de emissão, espectros de excitação, espectros sincronizados e matrizes de emissão-excitação (MEE). Muitos estudos mostraram-se eficientes na avaliação da matéria orgânica dissolvida através de técnicas de espectroscopia molecular de fluorescência, tanto em áreas estuarinas e oceânicas (COBLE *et al.*, 1998; BOYD & OSBURN, 2004; JAFFÉ *et al.*, 2004) como em rios e lagos (BAKER & INVERARITY, 2004; CARSTEADT *et al.*, 2010; BORISOVER *et al.*, 2009). As MEE podem ser consideradas a forma mais completa de representação de dados espectroscópicos em termos de fluorescência, pois é possível determinar o comprimento de onda de excitação e emissão que é emitida a máxima intensidade de fluorescência e, além disso, permite também avaliar a maioria dos dados que podem ser obtidas pelas outras técnicas (COBLE, 1996).

Estudos de MEE realizados por Coble (1996) revelaram a presença de cinco picos principais nos resultados os quais estão aqui relacionados: pico B (Ex/Em 275/310 nm) a materiais semelhantes a proteínas (Tirosina); pico T (Ex/Em 275/340 nm) às substâncias semelhantes a proteínas (Tryptofano), pico A (Ex/Em 260/380-460 nm) às substâncias húmicas terrestre, pico M (Ex/Em 312/380-420 nm) às substâncias húmicas marinhas e o pico C (Ex/Em 350/420-480 nm) às substâncias húmicas terrestre.

Estudos associados aos dados espectrais obtidos de MEE estão: análises através da localização de picos (BUDGEN *et al.*, 2008; DEL CASTILHO *et al.*, 1999; COBLE *et al.*, 1998), através de integração regional de parte da matriz (CHEN *et al.*, 2003), da análise através de ferramentas quimiométricas como análise de componentes principais (BOEHME *et al.*, 2004), a análise por fatores paralelos / PARAFAC (STEDMON *et al.*, 2003; YAMASHITA & JAFFÉ, 2008; KOWALCZUK *et al.*, 2009) e análise de fatores paralelos associada a outras técnicas quimiométricas (HALL & KENNY, 2007). Dentre as formas citadas para a análise de dados obtidos pelas MEE a localização de picos pode ser considerada a mais simples, por não necessitar de quase nenhum tratamento matemático posterior, o que é exigido através das outras análises.

Este trabalho teve como objetivo avaliar as origens da MOD ao longo do litoral paranaense, através da análise de dados espectroscópicos obtidos pela matriz excitação-emissão (MEE), buscando elucidar as suas características e os possíveis impactos trazidos pela atividade antrópica aos ambientes amostrados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

Apesar de o litoral paranaense ser o segundo menor do país, com uma extensão aproximada de 98 km, o mesmo apresenta uma grande diversidade de ambientes. Nesse estudo foram amostrados: 1) doze pontos em rios que deságuam na região conhecida como Barra do Saí até a Praia de Pontal (pontos com a sigla iniciando em PB); 2) seis pontos na Baía de Paranaguá englobando a região mais fortemente habitada de característica turística, o Porto de Paranaguá e seu estuarino (Figura 2). Foram também amostrados 7 pontos em Guaraqueçaba (pontos iniciados com a sigla PG), com amostragens realizadas, normalmente, próximos das praias (Guaraqueçaba) ou do centro de Guaraqueçaba. Num dos maiores e mais importantes portos do país (Porto de Paranaguá) foram realizadas amostragens principalmente próximo do Porto, com a finalidade de verificar a interferência desde na qualidade da MOD.

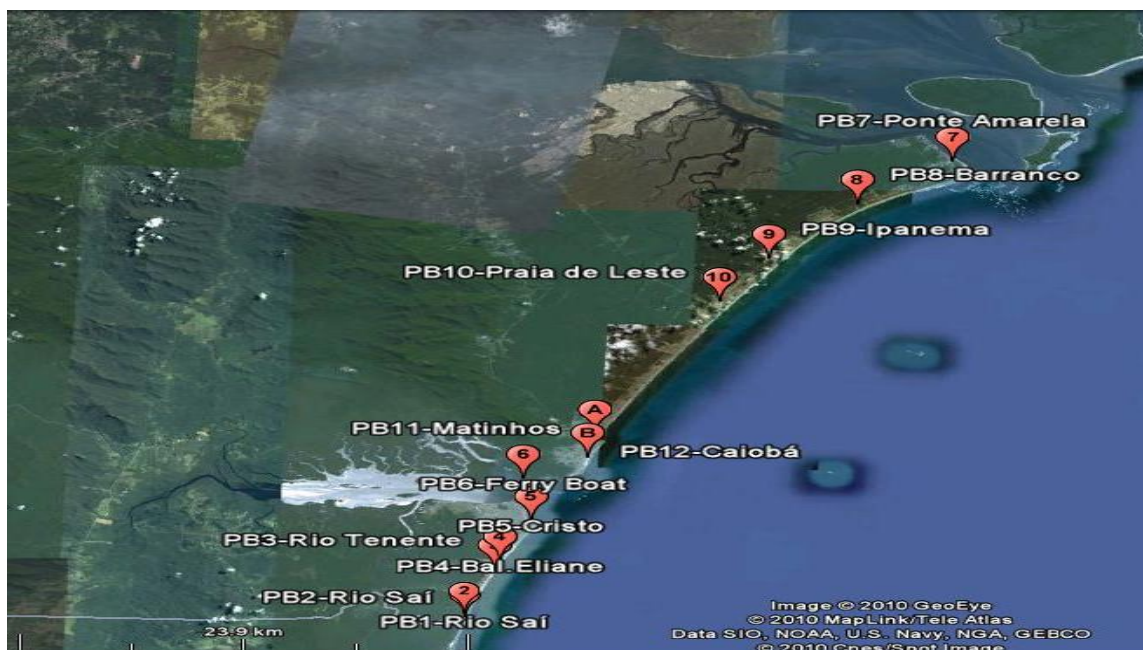


Figura 1: Amostragens nos rios que deságuam nas principais praias da Região litorânea do Paraná.

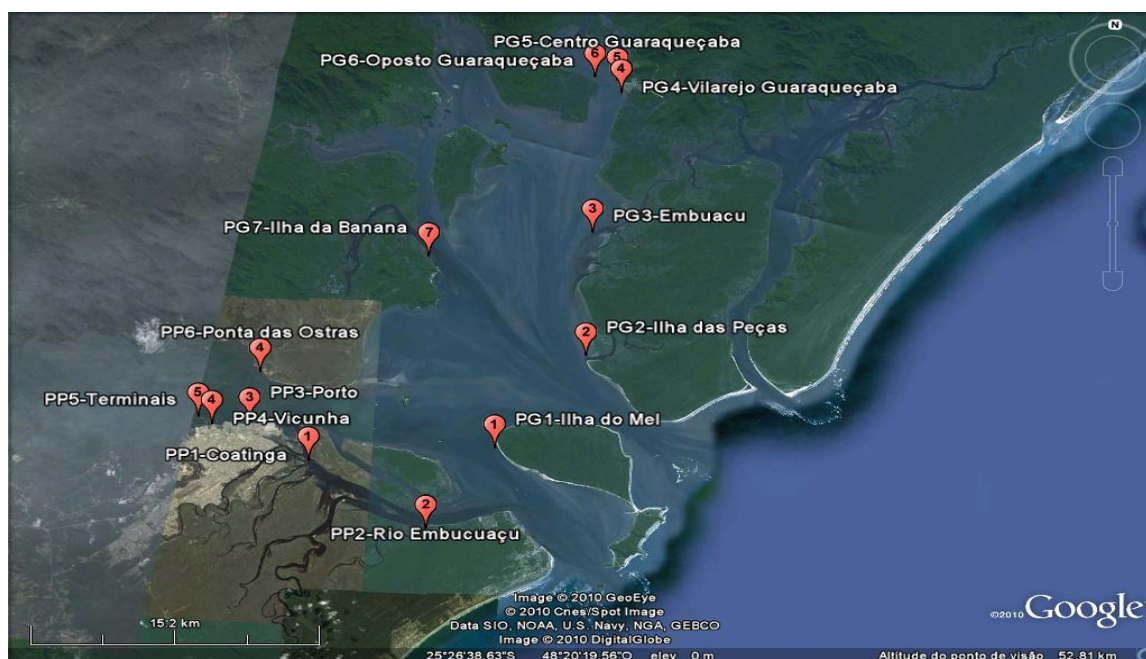


Figura 2: Amostragens na região do Porto de Paranaguá (PP1 a PP6) e de Guaraqueçaba (PG1 A PG7).

Coleta e análise das amostras

A amostragem foi realizada em junho/10 em frascos de polipropileno. As amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 μm e armazenadas sob refrigeração (4°C). As matrizes de emissão-excitação foram obtidas através do espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian Inc.) utilizando-se lâmpada de xenônio a uma voltagem de 900 V. Adotou-se fendas de 5 nm tanto para emissão quanto para excitação. As medidas foram realizadas nos comprimentos de onda de 250 a 600 nm para excitação e de 250 a 700 nm para emissão. Determinações do espectro de água ultra-pura foram realizadas para um controle do sinal analítico. A determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada nas amostras filtradas no analisador de carbono orgânico total – HiPerTOC (Thermo Scientific) com detector de infravermelho não-dispersivo de 15 polegadas. Análise da salinidade foi realizada com o auxílio da Sonda Multiparâmetros HI 9828/4 (Hanna Instruments).

RESULTADOS

Na Tabela 1 constam os valores de COD e de salinidade de cada ponto amostrado no litoral Paranaense. Os valores do COD e da salinidade no Rio Saí foram elevados, os quais dependem da maré. Pela FIGURA 3a consta o gráfico de contorno da MEE do Rio Saí, o qual apresenta dois picos principais de emissão de fluorescência. Estes picos, pelos seus comprimentos de onda de excitação e emissão, podem ser assim caracterizados como sendo: Pico A (EX/EM 255/450) e Pico C (EX/EM 350/450), ambos característicos de substâncias húmicas provenientes de ambientes terrestres. As características da MOD do rio Saí podem estar relacionadas ao fato deste rio drenar uma grande área na região que passa por manguezais, carreando material húmico nas suas águas até o mar. Essa área de drenagem é uma das regiões com menor influência antrópica do litoral (menor ocupação do solo) o que lhe assegura um bom estado de conservação.

Tabela 1: Concentração de COD (mg/L) e salinidade dos pontos de amostragem

Local	Ponto	COD (mg L ⁻¹)	Salinidade
Rios que deságuam nas praias do litoral Paranaense	PB1	7,19	29,6
	PB2	4,09	28,7
	PB3	23,90	0,06
	PB4	23,17	0,17
	PB5	<0,01	14,1
	PB6	17,49	27,3
	PB7	2,07	13,2
	PB8	12,61	0,18
	PB9	17,74	0,02
	PB10	11,78	0,10
	PB11	7,78	0,15
	PB12	15,43	0,13
Pontos em Guaraqueçaba	PG1	0,56	26,0
	PG2	0,39	24,3
	PG3	0,34	19,7
	PG4	0,39	16,1
	PG5	0,25	15,7
	PG6	0,25	17,7
Pontos amostrados na região de Paranaguá	PG7	1,03	23,8
	PP1	0,47	22,5
	PP2	1,80	28,6
	PP3	1,05	22,4
	PP4	0,51	23,7
	PP5	0,43	22,3
	PP6	0,35	21,8

Na amostra do Rio Tenente (Figura 3b) também é possível identificar dois picos principais de fluorescência o Pico A (EX/EM 255/460) e o Pico C (EX/EM 350/450), que são característicos de substâncias húmicas de origem terrestre.

Esse padrão também foi encontrado nas amostras do Rio Saí 2, Balneário Eliane, Barranco e Ponte Amarela. Todos estão relacionados com pequenos rios que apresentam influência de região de manguezais, com grande quantidade de MOD, proveniente de ambientes terrestres que deságuam diretamente no oceano.

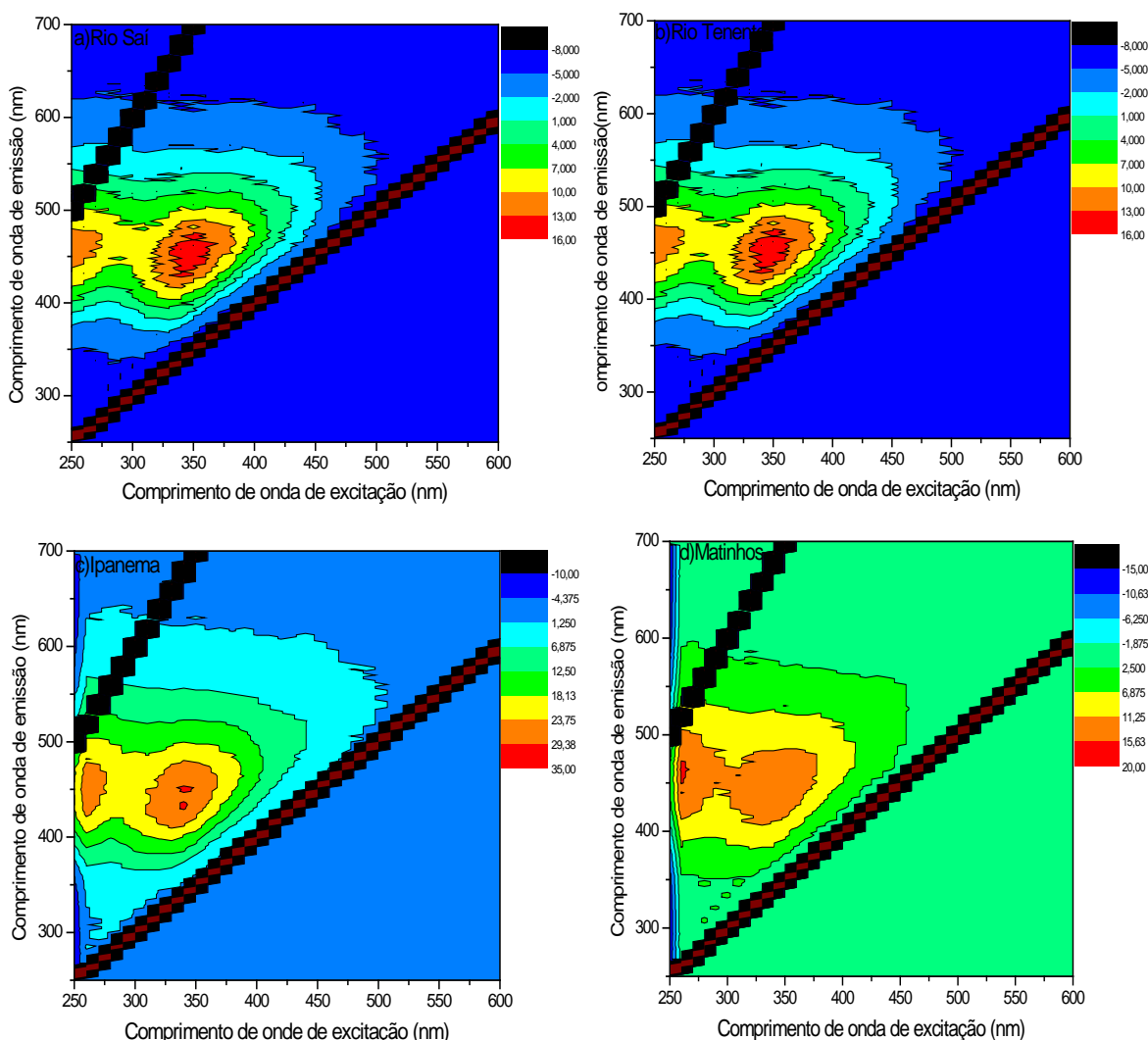


Figura 3: Gráfico de contorno das MEE: a) Rio Sai, b) Rio Tenente, c) Ipanema e d) Matinhos.

Na Figura 3c, também foi possível observar na amostra proveniente do Balneário de Ipanema a presença de três regiões de fluorescência características. O pico A (EX/EM 260/450), o Pico C (EX/EM 340/440) e uma região de menor intensidade associada aos picos semelhantes a proteínas B e T (EX/EM 275/350). Na análise do pico C é possível observar um leve deslocamento do mesmo para a região azul do espectro com relação as amostras do Rio Sai e Rio Tenente. Esse deslocamento pode ser originário da presença de moléculas com um menor peso molecular e menor conteúdo aromático (MATTHEWS et al;1996), ou seja, com um menor grau de humificação. Já o pico, com emissão próximo de 350nm, semelhante a proteínas pode estar relacionado a dois fatores: 1) compostos de estrutura muito mais simples e mais lábeis, podendo ser proveniente da produtividade primária, como fitoplâncton ou 2) originários de compostos lábeis existentes nas águas residuárias domésticas e clandestinas, característica da ocupação desordenada da região do balneário e a baixa conexão dos esgotos domésticos nas redes de esgotos, ou região sem sistema de coleta de esgotos.

Na amostra da região de Matinhos (Figura 3 d) também é possível observar três regiões de fluorescência, o Pico A (EX/EM 250/460), o Pico C (EX/EM 338/450) e uma região semelhante aos picos B e T (EX/EM 275/360). Neste ambiente também foi observado o deslocamento do pico C para a região azul do espectro, que pode ser atribuída aos mesmos fatores do Balneário de Ipanema. Em Matinhos existe uma menor intensidade do pico semelhante a proteínas e uma maior semelhança com o pico T do que com o pico B.

A presença de Picos associados a proteínas nas amostras de Matinhos, Balneário Ipanema e Praia de Leste, podem ser um indicativo da contribuição de material orgânico proveniente de água residuárias para a composição da MOD. Essas regiões são as mais fortemente habitadas, principalmente, na alta temporada de

veraneio. Neste caso, a presença desse pico nas amostras de água da região litorânea pode ser um indicativo do efeito da atividade antrópica.

Já as amostras da região de Guaraqueçaba (Figura 4a) e do Porto de Paranaguá (Figura 4b), ambientes que pertencem ao Complexo estuarino de Paranaguá (CEP), apresentaram picos com intensidade de fluorescência muito menor do que as amostras de outras regiões. Esse fato pode ser atribuído a baixa concentração de COD nesses ambientes, variando de 0,25 a 1,80 mg de C L⁻¹, se comparados com as concentrações encontradas na maioria dos rios, com valores chegando a 23,90 mg de C L⁻¹ (Tabela 1). A baixa concentração de COD encontrada no ponto PB5, próximo ao Morro do Cristo, em Guaratuba, pode ser explicado pelo fato desse ponto de amostragem ser uma espécie de “lagoa ou reservatório” de armazenamento de água pluvial ou da maré alta, o que pode ser confirmado pelos valores de salinidade.

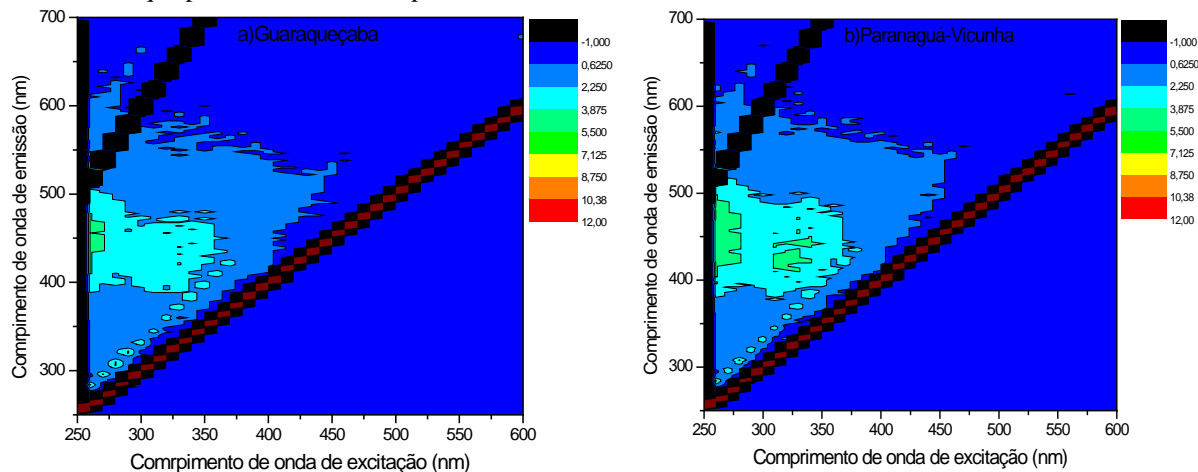


Figura 4: Gráficos de contorno das MEE do ponto (a) da entrada de cidade de Guaraqueçaba e (b) do ponto onde ocorreu o acidente do Vicunha no Porto de Paranaguá.

A amostra de Guaraqueçaba (Figura 4a) apresenta duas regiões de fluorescência: o Pico A (EX/EM 260/450) característico de substâncias húmicas terrestre e o pico com excitação em 320 nm e emissão em 430 nm (EX/EM 320/430). Esse último pico pode ser classificado como um descolamento do Pico C para a região azul do espectro eletromagnético, o que faz com que o mesmo se assemelhe ao pico M de substâncias húmicas de característica marinhas, ou seja, pode ser uma mistura de compostos húmicos terrestre e húmicos marinhos.

A amostra da região do porto de Paranaguá, representado pelo ponto do Vicunha, apresenta também dois picos de fluorescência característicos: o Pico A (EX/EM 260/450) e o pico C (EX/EM 325/420). O pico C dessa amostra também apresentou um deslocamento para comprimentos de onda menores, também se aproximando das características do pico M, o que pode ser também uma mistura de compostos autóctones e alóctones.

CONCLUSÕES

Através da análise das informações espectrais obtidas pelas MEE foi possível observar uma predominância de compostos húmicos de origem terrestre na região do litoral paranaense, principalmente quando a região não apresenta grandes ocupações e a existência ainda de manguezais, principalmente na região do Rio Saí. Já nas amostras de Ipanema, Matinhos e Praia de Leste, foi possível observar a presença de um pico associado a proteínas o que pode sugerir uma contribuição antrópica para a composição da MOD, proveniente de esgotos domésticos.

As amostras do CEP apresentam um perfil de mistura de compostos, com um deslocamento do Pico C na direção do Pico M, indicando que o MOD é uma mistura de compostos autóctones (resultante da produtividade primária no ambiente estuarinos) e da predominância de MOD alóctones de origem terrestre (Pico C). O emprego dos espectros de emissão-excitação (MEE) mostrou-se uma forma eficiente para a caracterização da MOD em ambientes aquáticos, principalmente pelo fato de ser uma análise fácil e rápida da amostra, não sendo necessário fazer a extração e purificação de compostos orgânicos dissolvidos e de grandes volumes de amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAKER, A. INVERARITY, R.. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality. *HYDROLOGICAL PROCESSES*. 18. 2927-2945-2004
2. BAKER, A.; SPENCER, R.G.M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*. 333. 217-232. 2004.
3. BOEHME, J.; COBLES, P.; CONMY, R.; STOVALL-LEONARD, A. .Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis: seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico. *MARINE CHEMISTRY*. 89 3-14. 2004
4. BORISOVER, M.; LAOR, Y.; PARPAROV, A.; NADEHDA, B. Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galile) and its catchment basin. *WATER RESEARCH*. 3104-3116. 2009.
5. BOYD, T.J.; OSBURN, C.L. Changes in CDOM fluorescence from allochthonous and autochthonous sources during tidal mixing and bacterial degradation in two coastal estuaries. *MARINE CHEMISTRY*. 89. 189-210. 2004
6. CARSTEA, E.M.; BAKER, A.; BIEROZA, M.; REYNOLDS, D. Continuous fluorescence excitation-emission matrix monitoring of river organic matter. *WATER RESEARCH*. 44. 5356-5366. 2010.
7. CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHERR, J.; BOOKSH, K. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 37 5701-5710. 2003
8. COBLE, P.G., Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy. *MARINE CHEMISTRY*. 51, 325– 346. 1996
9. COBLE, P.G.; DEL CASTILLO, C.E.; AVRIL, B. distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *DEEP-SEA RESEARCH-PART II*. 45 2195-2223. 1998
10. HALL, G.; KENNY, J. E. *Estuarine water classification using EEM spectroscopy and PARAFAC–SIMCA. *Analytica Chimica Acta* 581 118–124. 2007.
11. JAFFE, R.; BOYER J.N.; LU, X. MAIE, N.; YANG, C.; SCULLY N.M. ,MOCK S. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *MARINE CHEMISTRY*. 84 195– 210 2004.
12. JIANG, F.; LEE, F.; SEM-CHUN, W., XIAORU, D.D. The application of Excitation/Emission Matrix spectroscopy combined with multivariate analysis for the characterization and source identification of dissolved organic matter in seawater of Bohai Sea, China. *MARINE CHEMISTRY* 110, 109-119. 2008
13. KOVALCZUK, P.; DURAKO M J., YOUNG H., KAHN A. E.; COPPER W. , GONSIOR M. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Inter annual variability. *MARINE CHEMISTRY* 113 182-196. 2009.
14. MATTHEWS, B. J. H.; JONES, A. C.; THEODOROU, N. K.; TUDHOPE, A. W., Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs. *MARINE CHEMISTRY*. 55, 317-332. 1996.
15. PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K.. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *WATER RESEARCH* 36 4552–4562. 2002.
16. STEDMON, C A.; MARKAGER S.; BRO, R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *MARINE CHEMISTRY* 82 239– 254. 2003.
17. YAMASHITA, Y.; JAFFÉ, R. Characterizing the Interactions between Trace Metals and Dissolved Organic Matter Using Excitation-Emission Matrix and Parallel Factor Analysis. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY* 42, 7374–7379 2008