

Estudo das formas nitrogenadas dissolvidas e parâmetros ambientais em estuários com diferentes variações de maré

José Elias Ferreira do Nascimento¹, Vitor Gonzalez Chiozzini¹,
Samara Aranha Eschrique², Elisabete de Santis Braga¹

¹Universidade de São Paulo (USP), Instituto Oceanográfico - São Paulo, Brasil

² Universidade Federal do Maranhão – Maranhão-Brasil

E-mail: joseelias.nascimento@usp.br

Resumo: O estudo do ciclo biogeoquímico dos nutrientes, dentre eles o nitrogênio, em ambientes estuarinos é de suma importância para o conhecimento do potencial para a manutenção da vida. O nitrogênio atua na produção de matéria orgânica e pode ser encontrado em diferentes formas na água. Este estudo visa conhecer o balanço entre as formas nitrogenadas inorgânicas dissolvidas nas águas superficiais em dois estuários, um sujeito a ação de micro-maré – o Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI-SP) e outro sob a ação de macro-maré, no Sistema Estuarino da Raposa e Paciência (SERP-MA), ambos na estação chuvosa. Os valores máximos de N-amoniacoal e nitrato foram respectivamente de 1,84 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 13,92 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no CELCI e de 36,53 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 10,30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no SERP. Os valores indicaram as maiores variações nos sistemas sobre ação da macro maré, o qual revelou maiores valores de N-amoniacoal em relação ao nitrato, forma mais estável de nitrogênio, o que indica a vulnerabilidade deste sistema e a exposição a ação antrópica mais evidente.

Palavras-chave: Ciclo biogeoquímico; Nitrogênio; Amônio; Nitrato; Micro e macro marés.

Study of dissolved nitrogen forms and environmental parameters in estuaries with different tidal variations

Abstract: The study of the biogeochemical cycle of nutrients, including nitrogen, in estuarine environments is of paramount importance for the knowledge of the potential for the maintenance of life. Nitrogen acts in the production of organic matter and can be found in different forms in water. This study aims to know the balance between inorganic nitrogen forms dissolved in surface waters in two estuaries, one subject to micro-tidal action - the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex (CIELC-SP) and the other under the action of macro-tidal, in the Raposa and Paciência Estuarine System (RPES-MA), both in the rainy season. The maximum values of ammonium-N and nitrate were respectively 1.84 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 13.92 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in CELCI and 36.53 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 10.30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in SERP. The values indicated the greatest variations in the system under the action of the macro tide, which revealed higher values of ammonium-N in relation to nitrate, the most stable form of nitrogen, which indicates the vulnerability of this system and the exposure to anthropic action more evident.

Keywords: Biogeochemical cycles; Nitrogen; Ammonium; Nitrate; Micro and macro tides

Introdução

Estudar a ciclagem dos nutrientes e as suas interações com as propriedades físicas e químicas da água é de suma importância para descrever e conhecer os ambientes costeiros ao redor do mundo. Quando associados à condição de estresse causados por atividades antrópicas e eventos naturais, estudos sobre a biogeoquímica marinha se tornam, uma chave fundamental para identificar alterações ambientais e adotar soluções para uso pelos gestores atuarem na recuperação e preservação de diversos ecossistemas como os estuários. Os sistemas estuarinos se diferenciam dos outros ambientes pela alta produtividade biológica e pela presença de ecossistemas economicamente valiosos e intensas atividades humanas capazes de alterar suas funções e propriedades [1]. Além de possuírem valor incalculável, são ameaçados em sua estabilidade por intervenções associadas às variações climáticas e, conseqüentemente às variações relativas do nível e variações do mar [7]. Os estuários recebem nutrientes por meio de rios estando distribuídos normalmente em uma relação inversa à salinidade. O nitrogênio apresenta uma relação mais direta com a matéria orgânica em sua origem diferente do P e Si que estão mais associados aos aportes terrestres. A participação do N na produção de matéria orgânica no início da cadeia trófica confere importância ao conhecimento de suas formas biodisponíveis, fundamentais para a constituição de proteínas e ácidos nucleicos e outras biomoléculas. O equilíbrio entre as formas nitrogenadas nos sistemas aquáticos está sujeito às variações ambientais dos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos e revelam processos de poluição como a eutrofização, associada à influência antrópica no sistema hídrico [4]. Alterações hidrodinâmicas como o efeito das marés também atuam na disponibilidade e equilíbrio das formas nitrogenadas. Assim diferenciar processos naturais e de origem antrópica devem ser estudados em ambientes tão diversos como os de micro e macro marés.

Objetivo

Estudar a variação da distribuição das formas dissolvidas de N em estuários sob diferentes amplitudes de maré (micro e macro-maré) associada às demais variáveis ambientais, considerando o período chuvoso.

Material e métodos

O estudo foi realizado em dois sistemas estuarinos a saber: o Complexo Estuarino Lagunar de Cananea-Iguape (CELCI) em São Paulo e, Sistema Estuarino de Raposa e Paciência (SERP) no Maranhão. Foram coletadas amostras de água superficial (0-0,5m de profundidade) em 16 pontos nos dois estuários, no período chuvoso. A água foi

amostrada com o auxílio de garrafas de reversão tipo Go-Flo da Hydrobios® em policarbonato e de amostrador tipo van Dorn em nylon. A leitura da temperatura foi realizada com termômetros de reversão protegidos. A água foi coletada para determinação da salinidade com o uso do salinômetro indutivo Beckman®, modelo RS-10, oxigênio dissolvido (OD) foi analisado pelo método de Winkler como descrito em Grasshoff et al. (1983), pH medido em pHmetro modelo PHM 203 da Radiometer®. O N-amoniaco foi analisado como descrito por Tréguer & Le Corre (1975), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), analisados pelo método automático como descrito em Grasshoff et al. (1983), com adaptações de Braga (1997). As amostras para determinação de nutrientes foram filtradas em membrana GF/F Whatman®.

Resultados

Os valores mínimos, máximos e desvios padrão dos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos no CELCI, são apresentados na tabela 1. A amplitude da maré o CELCI não ultrapassou de 1,10m no período de estudo, considerada micromaré, a temperatura da água variou em torno de 25 °C, a salinidade mostrou um gradiente crescente da salinidade do setor norte (Iguape) <5 até o sul (Cananéia-Arapirã) > 30, o OD apresentou valores acima de 4 mL L⁻¹ com um máximo em torno de 7 mL L⁻¹, o pH foi levemente alcalino com os menores valores associados aos menores valores de salinidade. As frações de nitrogênio inorgânico dissolvido variaram bastante entre as estações ao longo dos dias estudados sendo o nitrato a forma mais elevada.

Tabela 1. Valores de parâmetros ambientais no Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape, 2021

Variáveis	Maré m	Temp. °C	Sal. g.kg ⁻¹	OD mL L ⁻¹	pH	N-amon. μmol L ⁻¹	NO ₂ ⁻ μmol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ μmol L ⁻¹
Mínimo	0,54	24,00	0,04	4,27	7,17	0,01	0,03	0,03
Máximo	1,10	27,05	33,24	7,12	8,40	1,84	0,24	13,92
Mediana	0,96	25,45	19,77	5,10	8,21	0,24	0,05	0,08
n	16	16	16	16	16	16	16	16

Os valores mínimos, máximos e desvios padrão dos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos no SERP, são apresentados na tabela 2. A maré no SERP, ultrapassou os 6m e é considerada macromaré, a temperatura da água esteve em torno de 29 °C, a salinidade demonstrou caráter estuarino, não atingindo valores maiores que 30, o OD também se manteve acima de 4 mL L⁻¹, o pH se manteve levemente alcalino (~8) com menores valores juntos às águas menos salinas. Quanto às frações de nitrogênio

inorgânico dissolvido (NID), o valor máximo de nitrato é similar ao encontrado no CELCI, enquanto o valor máximo de N-amoniaco é muito alto, embora haja bastante variação de modo que a mediana dos valores mostra também destaque para o N-amoniaco maior que o N-nitrato.

Tabela 2. Valores de parâmetros ambientais no Sistema Estuarino de Raposa e Rio Paciência, MA, 2022

Variáveis	Maré m	Temp. °C	Sal. g.kg ⁻¹	OD mL L ⁻¹	pH	N-amon. μmol L ⁻¹	NO ₂ ⁻ μmol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ μmol L ⁻¹
Mínimo	0,63	28,80	13,08	4,01	7,45	0,06	0,06	0,03
Máximo	6,30	30,73	26,11	7,03	8,25	36,53	3,68	10,30
Mediana	2,94	29,81	21,34	5,41	7,88	0,70	0,11	0,27
n	16	16	16	16	16	16	16	16

Discussão

A maré é um dos principais parâmetros que influencia as demais variáveis nos dois estuários estudados, no CELCI por exemplo apesar de ser micromaré as misturas de águas marinhas com as do rio Ribeira podem facilmente modificar os valores ambientais como observado pelos valores de salinidade. No SERP, sendo de macromaré acaba ocasionando todo um turbilhonamento nas águas que rapidamente também influenciam as variáveis principalmente as frações de nitrogênio inorgânico dissolvido. A temperatura nos dois estuários no período chuvoso se aproximaram, embora se localizem em latitudes diferentes atingindo valores máximos elevados, o que é comum em águas de estuários equatoriais e tropicais [3]. A salinidade foi um dos parâmetros que mostrou a maior variação nos dois sistemas, sendo ainda maior no CELCI devido à influência do Rio Ribeira de Iguape. A influência da salinidade no SERP também é relatada [5]. O OD nos dois estuários apresentou acima dos 4 mL L⁻¹ que é considerado bom para ambientes estuarinos. O pH apresentou um caráter, mais marinho em ambos os estuários, apresentando pouca influência pela bacia de drenagem. Maiores valores em alguns pontos também podem estar relacionados a fotossíntese, pois a intensa atividade fitoplancônica pela assimilação do CO₂.

As frações de nitrogênio inorgânico dissolvido como N-amoniaco, nitrito e nitrato, nos dois estuários apresentaram variações associadas com a variação de maré e influência da bacia de drenagem, quanto menor a salinidade maior o valor dos nutrientes devido ao aporte dos rios que funcionam como fontes para os estuários. O nitrogênio é biologicamente processado em estuários através de muitas vias, incluindo absorção

assimilatória e processos regulados por redox mediados por micróbios [2-6], desta forma foi observado que os compostos nitrogenados demonstraram mecanismos biogeoquímicos que buscaram a predominância da forma de nitrato, a mais estável, porém os valores de N-amoniaco altos revelaram desequilíbrio que pode estar associado às introduções antrópicas e ação da hidrodinâmica, principalmente no SERP que está sobre o regime de macromaré.

Conclusão

Com base na variação dos parâmetros ambientais analisados, as águas desses estuários CELCI e SERP, ficou evidenciada a grande influência da hidrodinâmica da maré no SERP, a ação antrópica no setor norte do CELCI e nos valores de N-amoniaco do SERP e da ação antrópica, além dos valores naturais apresentados nos sistemas em alguns pontos e momentos de maré. Os estuários estudados demonstraram através da salinidade, possuir dois tipos de águas predominante menos salinas próximos a rios e na maré baixa, no regime de macromaré. O OD indicou que as águas estuarinas mantiveram concentrações satisfatórias para a manutenção da biota e dos processos de remineralização. As frações de nitrogênio inorgânico dissolvidos (NID) mostraram a tendência de oxidação a nitrato diante da disponibilidade de OD, porém o N-amoniaco indicou situação de desequilíbrio e alguns pontos, o que deve ser um alerta para maiores estudos de monitoramento.

Agradecimentos

Agradecemos ao suporte da estrutura do LABNUT-IOUSP e ao Projeto BIOGEOQUÍSS-ECOS, FAPESP 2020/16485-7, FAPEMA-FAPESP EDITAL Nº 14/2020 Processo CACD-02949/20, bem como, à Bolsa Capes/Proex do primeiro autor. Agradecemos a toda equipe LABNUT-IOUSP pelo apoio e à Tripulação da embarcação Albacora –IOUSP.

Referências

1. BRAGA, E.S.; BONETTI, C.V.D.H.; BURONE, L. & BONETTI FILHO, J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system - Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 40: 165-173.
2. EYRE, B.D., MAHER, D.T. SANDERS, C. The contribution of denitrification and burial to the nitrogen budgets of three geomorphically distinct Australian estuaries: Importance of seagrass habitats *Limnol. Oceanogr.*, 61 (2016), pp. 1144-1156.
3. FLORES-MONTES, M. J. Variação Nictemeral do fitoplâncton e parâmetros hidrológicos no Canal de Santa Cruz, Itamaracá, PE. 1996. 174 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996.
4. GARRISON, T. *Essentials of Oceanography*. 6. ed. Belmont: CENGAGE Learning, 2011.
5. NASCIMENTO, J.E.F.; DO NASCIMENTO FARIAS, C. M.; TORRES PIRES, M. L.; ESCHRIQUE, S. A.; DA SILVEIRA, P. C. A. Variação sazonal de parâmetros físico-químicos na porção estuarina do município de Raposa – MA. *Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente*, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 257–271, 2020.

6. SALK, K.R., ERLER, D.V., EYRE, B.D., CARLSON-PERRET, N., OSTROM, N.E. Unexpectedly high degree of anammox and DNRA in seagrass sediments: Description and application of a revised isotope pairing technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 211, 64–78. 2017.
7. TESSLER, M.G.; GOYA, S.C. Processos Costeiros Condicionantes do Litoral Brasileiro. *Revista do Departamento de Geografia*, n. 17, p. 11-23, 2005.