

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NITROGENADA RECICLADA. ELABORAÇÃO DE UM MODELO MATEMÁTICO PARA O MEDITERRÂNEO OCIDENTAL

Kátia MUNIZ

Departamento de Oceanografia da UFPE

RESUMO

A degradação da matéria orgânica consiste na redução de compostos de elevado peso molecular a compostos de baixo peso molecular através de mecanismos enzimáticos, até a última transformação de cada substrato orgânico em compostos inorgânicos. A matéria orgânica pode ser dividida em substâncias lábeis (biologicamente utilizáveis) e inertes (quimicamente refratárias). Devido a importância da degradação da matéria orgânica, principalmente nos primeiros metros da coluna de água, se realizou um estudo teórico dos processos que influem na decomposição da matéria orgânica nitrogenada. Baseado em estudos anteriores, se sugeriu um modelo matemático da produção do nitrato regenerado, sem considerar a produção nova. Êste modelo deve estar conectado com um modelo biológico, já que a biomassa e o crescimento fitoplanctônico são o "input" para o modelo microbiológico e também com um modelo físico que fornece os valores de temperatura de cada profundidade (para a determinação das constantes dos processos de oxidação), como também determina a profundidade da camada de mistura. As variáveis de controle no modelo microbiológico são o "grazing" das bactérias e a sedimentação do substrato original e dos compostos orgânicos. Os fatores que influenciam nos coeficientes do modelo microbiológico são: tipo de substrato (fácilmente hidrolizável e refratário); fonte da matéria orgânica (pode ser: substrato direto -S molécula de baixo peso molecular, não necessita de hidrólise enzimática ou substrato polimerizado e compostos húmicos - H que necessitam transformar-se em substrato direto); espécie de bactéria; mortalidade e rendimento bacteriano; taxa de sedimentação do substrato; biomassa, respiração e taxa de crescimento algal. Com a finalidade de estudar o comportamento do modelo microbiológico, se realizou uma simulação da evolução do substrato orgânico nitrogenado, a partir de dados de um estação coletada em um cruzeiro oceanográfico Rhodiber, no Mediterrâneo Ocidental em 1990. Os resultados da simulação mostrou que a evolução do substrato hidrolizado (H) é o inverso do substrato original (S). Depois dos 10 primeiros dias a concentração de H se torna constante, podendo-se afirmar que êsse é o tempo de regeneração, de acordo com os valores dos parâmetros e coeficientes usados. As concentrações do nitrito e amônio depois dos 10 primeiros dias também se tornam constante, enquanto que o nitrato, aumenta consideravelmente depois deste período, mostrando uma aceleração do processo de remineralização.

Palavras chave: degradação, matéria orgânica, nitrato, modelo matemático, Mediterrâneo

ABSTRACT

Study of The Degradation of Recycled Nitrogenated Organic Material - Elaboration of a Mathematical Model for The Western Mediterranean

The degradation of organic matter consists of the reduction of high molecular weight compounds into low molecular weight compounds through enzymatic mechanisms, until the last transformation of each organic substrates into inorganic compounds. The organic matter can be divided into labil (biologically useful) and inert substances (refractory to microbial attack). Due to the importance of the degradation of the organic matter, primarily in the first few meters of the water column, a theoretic study was carried out on the processes that influence the nitrogenated organic matter. Based on previous studies, a mathematical model of the production of regenerated nitrate was proposed, without considering new production. This model needs to be connected to a biological model, since the biomass and the phytoplankton growth are the input for the microbiologic model. It also needs to be connected to a physical model that provides the temperature values of each depth (to determine the coefficients of the oxidation processes), and the depth of the mixture layer. The control variables in the microbiologic model are the grazing of bacteria and the sedimentation of the original substrates and organic compounds. The influential factors in the coefficients of the microbiologic model are: type of substrates (hydrolyzable organic matter and humic compounds refractory to microbial attack); source of the organic matter can be: direct organic substrates - S molecule of low molecular weight, doesn't need enzymatic hydrolysis, or, polymerized substrate and humic compounds - H that need to be transformed into direct substrate); bacteria species; mortality and yield of bacteria; rate of substrate sedimentation; biomass, respiration and rate of algae growth. With the objective of studying the effectiveness of the microbiologic model, a simulation of the evolution of the nitrogenated organic substrate was determined from data collected on the oceanographic cruise Rhodiber, carried out in the Western Mediterranean in 1990. The results from the simulation showed that the evolution of the substrate (H) is the opposite of the original substrate (S). After the first 10 days the H concentration becomes constant, making it, according to the values of the parameters and coefficients used, the time of regeneration. The nitrite and ammonia concentrations also become constant after the first 10 days, while nitrate increases considerably after this period, showing an acceleration of the remineralization process.

Key words: degradation, organic material, nitrate, mathematical model, Mediterranean

INTRODUÇÃO

A regeneração da matéria orgânica na coluna de água, é um processo dominante que controla a produção primária em áreas oligotróficas, onde os nutrientes são limitantes para o crescimento fitoplânctônico (DUGDALE e GOERING, 1967; EPPLEY et al., 1973).

A decomposição da matéria orgânica consiste na redução de compostos de elevado peso molecular a compostos de baixo peso molecular através de mecanismos enzimáticos, até a última transformação de cada substrato orgânico em compostos inorgânicos. A taxa de decomposição depende não só da concentração do substrato,

como também da sua natureza. A matéria orgânica pode ser dividida em substâncias lábeis (biologicamente utilizáveis) e inertes (quimicamente refratários).

Essencialmente, a decomposição da matéria orgânica é atribuída às bactérias, porém outros organismos do zooplâncton e do zoobentos podem produzir ciclos curtos, liberando nutrientes e intervindo na produção da nova matéria orgânica (SAUNDERS et al., 1980)

A matéria orgânica autóctona, procedente da morte dos próprios organismos, é a fonte principal da degradação desta matéria em ambientes oceânicos. Alguns autores consideram o fitoplâncton como a principal fonte de degradação da matéria orgânica autóctona na zona pelágica (SAUNDERS et al., 1980; BILLEN, 1990), mas os detritos provenientes dos animais, como matéria fecal, que pode ser dispersado como partículas finas, pode ser fonte de matéria orgânica facilmente acessível aos detritívoros, acumulando-se porém nos sedimentos. Desta maneira, para uma maior simplificação nos trabalhos de modelização, principalmente em áreas oligotróficas, se considera o fitoplâncton a fonte mais importante da matéria orgânica reciclada em termos quantitativos. O fitoplâncton também é conhecido por liberar matéria orgânica dissolvida durante a fotossíntese e em alguns casos durante o metabolismo em ausência de luz. A matéria orgânica proveniente da exudação do fitoplâncton é composta essencialmente de aminoácidos (não polimerizados), que não necessitam passar por uma hidrólise exoenzimática como os compostos polimerizados (os primeiros são chamados de substrato direto -S). A concentração do nitrogênio orgânico total proveniente desta matéria orgânica varia amplamente de uma área estuarina costeira a uma área oceânica, mas não se observam grandes diferenças nos compostos facilmente degradáveis como os aminoácidos. Os compostos orgânicos liberados pela "lysis" do fitoplâncton, são substâncias complexas e polimerizadas, que necessitam passar por uma hidrólise enzimática antes de serem metabolizados pelas bactérias.

A maioria dos trabalhos que se propuseram a determinar a produtividade nos oceanos por meio de modelos matemáticos, não enfatizam os processos de degradação. Por este motivo, se realizou este trabalho, para estudar mas profundamente este processo, e de acordo com os trabalhos de modelização já feitos, elaborar e sugerir um modelo esquemático da produção do nitrato regenerado, sem considerar a produção nova.

O objetivo principal deste trabalho foi realizar um estudo teórico da regeneração da matéria orgânica nitrogenada na coluna de água, procurando conhecer a remineralização potencial da produção reciclada, em vistas a elaboração de um modelo matemático do nitrogênio regenerado. Se determinou os fatores que influem na decomposição da matéria orgânica e complementando os trabalhos encontrados na literatura, se elaborou o modelo estrutural.

MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente se faz uma descrição das etapas do processo de degradação e dos elementos que podem entrar no modelo, definindo seu papel dentro do contexto do processo e os fatores que interferem. Em seguida, se apresenta a estrutura do modelo e

as equações algébricas e os parâmetros físicos e biológicos que são o "input" e o "output" do modelo microbiológico.

Com a finalidade de estudar o comportamento do modelo microbiológico se realizou uma simulação da evolução do substrato orgânico nitrogenado, a partir de dados bioquímicos do Mediterrâneo Ocidental (cruzeiro Rhodiber, verão a 5 m de profundidade).

RESULTADOS

1-Etapas do Processo de Degradação da Matéria Orgânica Nitrogenada. Fatores que Interferem no Processo

As moléculas de menor peso molecular (amino ácidos livres, mono e polissacarídeos e ácidos orgânicos), são rapidamente utilizáveis pelas bactérias, penetram dentro das células e são as que controlam o rendimento bacteriano. São substâncias chamadas de Substrato Direto (S) (ROGER,1961). A matéria orgânica polimerizada e os compostos húmicos (H), necessitam passar por uma hidrólise exoenzimática e transformar-se em substrato direto. Esta atividade hidrolítica se realiza através das enzimas livres excretadas pelas bactérias heterotróficas (atividade organotrófica). As exoenzimas e as exoproteases em particular, jogam um papel importante nos ecossistemas aquáticos, porém em termos de modelização, a capacidade exoproteolítica pode ser considerada uma propriedade inerente da biomassa bacteriana (BILLEN, 1984).

De acordo com BILLEN (1984), para medir a atividade exoenzimática, se determina a velocidade do processo obedecendo a cinética de MICHAELIS-MENTEN:

$$V = e_{\max} \cdot H / (H_i + K_{H_i})$$

e_{\max} = taxa máxima de hidrólise do substrato por unidade de biomassa bacteriana

K_{H_i} = constante de semi-saturação da enzima para um determinado tipo de substrato i

H_i = concentração do substrato para cada polímero i.

B = biomassa bacteriana

A segunda etapa da remineralização da matéria orgânica, é a utilização do substrato direto pelas bactérias. Mesmo que exista uma grande heterogeneidade nas comunidades bacterianas, se pode considerar que a velocidade de utilização destes substratos obedece também a cinética de Michaelis-Menten (PARSONS e STRICHLAND, 1962; WRIGHT e HOBBIE, 1965)

(1º etapa) $H \Rightarrow S$ (2º etapa)

O fitoplâncton é basicamente a principal fonte de matéria orgânica na zona pelágica oceânica e libera este material através de dois processos: "lysis" e exudação. A composição química do material excretado a partir da "lysis" varia de espécie para espécie. Por exemplo a espécie *Pheocystis pouchetii* do Mar do Norte, libera compostos de alto peso molecular, os polissacarídeos e as proteínas (LANCELOT, 1982). As cianofíceas por sua vez fixam o nitrogênio, excretando importantes quantidades de aminoácidos livres (JONES e STEWART, 1969). De acordo com esses trabalhos, a forma como o nitrogênio orgânico é excretado depende do tipo de algas dominantes e

consiste principalmente em peptídeos e proteínas. Por outro lado, o processo de exudação independe da espécie de fitoplâncton, produz em geral substrato monomérico, que não necessitam ser hidrolizados, e são utilizados diretamente pelas bactérias (BILLEN et al., 1990).

A produção bacteriana também está influenciada pela temperatura. A taxa de crescimento específica (μ), que pode ser calculada através da produção e biomassa bacteriana, tem uma relação diretamente proporcional com a temperatura. Da mesma maneira os processos de mortalidade bacteriana obedecem a uma lei de primeira ordem ($B = B_0 e^{-K_d t}$), onde a constante de mortalidade K_d está relacionada diretamente com a temperatura (B=biomassa bacteriana).

Em resumo pode-se dizer que os fatores que influenciam a degradação da matéria orgânica são os que se seguem:

-Biomassa, Mortalidade e Rendimento Bacteriano e sua Capacidade Exoproteolítica

-Biomassa, Respiração e Taxa de Crescimento algal

-Composição Química da Matéria Orgânica - através da "lysis" do fitoplâncton \Rightarrow polímeros (H) - através da exudação do fitoplâncton \Rightarrow compostos monoméricos (S)

-Taxa de Sedimentação do Substrato

2-Modelo Esquemático

Baseado nos fatores que regem os processos de degradação da matéria orgânica nitrogenada e nos trabalhos citados anteriormente, se elaborou um modelo microbiológico com o objetivo de determinar o nitrato regenerado na coluna de água, sem levar em consideração a produção nova. Esse modelo deve estar conectado com um modelo biológico e físico, já que a biomassa e o crescimento fitoplanctônico são o "input" para o modelo microbiológico e a temperatura usada para determinar as constantes dos processos de oxidação, é fornecida pelo modelo físico, como também a profundidade da camada de mistura. LANCELOT et al. (1991), trabalhando em um modelo do ciclo do carbono em uma área do mar de Scotia-Weddell, observaram que a biomassa e a atividade bacteriana eram homogêneas na camada de mistura, enquanto que por baixo desta, a biomassa fitoplanctônica aumentava, principalmente quando a camada fótica era maior que a primeira.

As variáveis de controle no modelo microbiológico são o "grazing" das bactéria, que segundo BECQUEVORT et al. (1991), corresponde aos pequenos heteronanoflagelados e protozooplâncton e a sedimentação do substrato e dos compostos orgânicos.

N_1 = concentração de amônio

β_3 = taxa constante da hidrólise do substrato direto (nitrogênio orgânico)

β_1 = taxa constante da oxidação biológica do amônio

$f = P_N N_1 / (P_N N_1 + (1 - P_N) N_3)$ sendo P_N = fator de preferência do fitoplâncton pelo amônio e

N_N = concentração de nitrato

α_1 = fração da biomassa algal que é nitrogenada

μ = taxa específica de crescimento algal

$F(t)$ = biomassa fitoplanctônica em um tempo t

Nitrito:

$$dN_2/dt = \beta_1 N_1 - \beta_2 N_2$$

sendo:

N_2 = concentração de nitrito

β_2 = taxa constante de oxidação do nitrito a nitrato

Nitrato:

$$dN_3/dt = \beta_2 N_2 - (1-f)\beta_1 \mu F(t)$$

4-Exemplo Numérico Simulação

Para realizar a simulação e estudar o comportamento do modelo microbiológico, considerou-se dados bioquímicos do Mediterrâneo Ocidental, como também valores de coeficientes encontrados na literatura de outros mares e oceanos, e calculado as médias, por não encontrar-se disponível na área do Mediterrâneo (Tabela 1). Foi também considerado somente os polímeros facilmente degradáveis, o término da sedimentação desestimável e o fluxo de matéria orgânica constante (a biomassa bacteriana e os valores de "lysis" e exudação não mudariam com o tempo) e os valores iniciais de amônio, nitrito e nitrato nulo ($N_1 = N_2 = N_3 = 0.0 \mu\text{mol/l}$).

Os resultados desta simulação se encontra na figura 1. A evolução do substrato não hidrolizado (H) mostra o inverso do substrato direto (S). Depois dos 10 primeiros dias, a concentração de H se torna constante, podendo-se afirmar que esse é o tempo de regeneração, de acordo com os parâmetros e coeficientes usados. As concentrações do nitrito-N, amônio-N também se torna constante depois dos 10 primeiros dias, enquanto o nitrato-N, aumenta consideravelmente depois deste período, apresentando uma aceleração do processo final de mineralização. O aumento da concentração deste último é mais acentuada que os dois primeiros, devido a um maior potencial oxidativo ($\beta_2 > \beta_1 > \beta_3$).

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A partir desse estudo teórico, se pode verificar a importância das concentrações dos nutrientes nitrogenados regenerados na coluna de água, afim de compreender com maior profundidade os processos biogeoquímicos. Os resultados do modelo de simulação foram satisfatórios e sugerem que se trata de uma ferramenta adequada para abordar estudos de maior alcance.

Tabela 1 - Valores de coeficientes e das variáveis usados na simulação do modelo microbiológico, tirados de várias fontes da literatura. P_{lys} = fluxo de matéria orgânica não hidrolizada, P_{exud} = fluxo de matéria orgânica hidrolizada.

Coeficiente		Fonte	Variável		Fonte
K_{in} (mgN/l)	0.0151	Billen y Servais(1989)	H (mgN/l)	0.0728	Billen (1984)
θ_{max} (mg/l)	18.0	Billen y Becquevort(1991)	B (mgN/l)	$0.76 \cdot 10^{-3}$	Média Mediterrâneo ⁵ (Calderón-Paz)*
K_t (mgN/l)	$0.054 \cdot 10^{-3}$	Billen y Servais(1989)	P_{lys} (mgN/l.día)	$5.0 \cdot 10^{-4}$	Fernandez (1991)
Y	0.3	Billen(1989)	P_{exud} (mgN/l.día)	$0.97 \cdot 10^{-3}$	Fernandez (1991)
V_{max} (mgN/l.día)	$0.092 \cdot 10^{-1}$	Billen y Servais (1989)	S (mgN/l)	$9.38 \cdot 10^{-3}$	Billen (1984)
K_d (dia ⁻¹)	0.048	Billen(1989)	μ (dia ⁻¹)	1.0	Brown y Barnwell(1987)
β_1 (dia ⁻¹)	0.5	Brown y Barnwell(1987)	A (mgN/l)	$0.29 \cdot 10^{-3}$	Fernandez (1991)
β_2 (dia ⁻¹)	1.0	Brown y Barnwell(1987)			
β_3 (dia ⁻¹)	0.1	Brown y Barnwell(1987)			
F_1	$0.031 \cdot 10^{-3}$	Brown y Barnwell(1987)			

*Calderón-Paz, comunicação pessoal

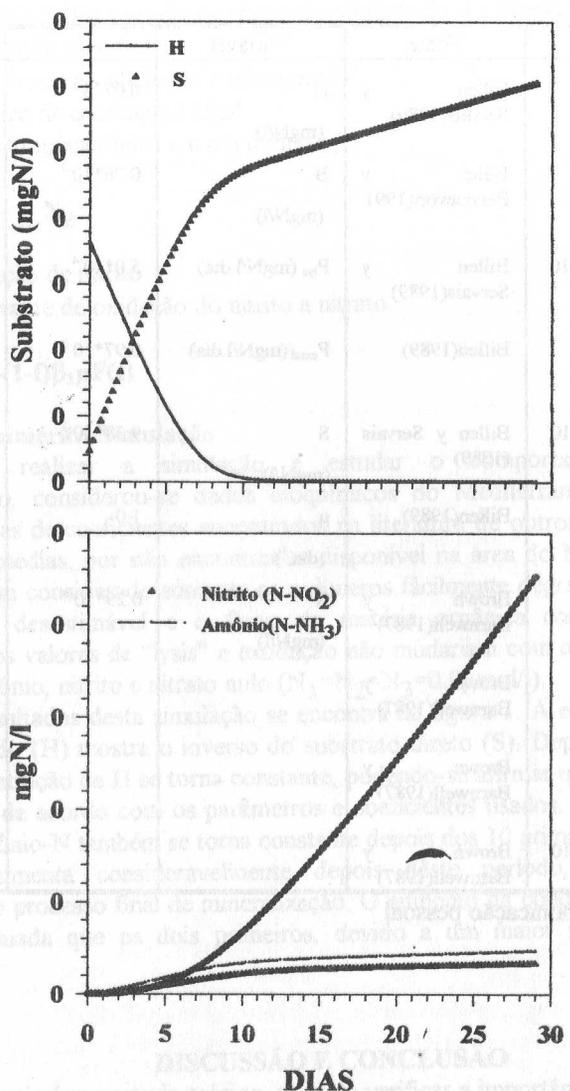


Fig.1 Evolução do substrato orgânico nitrogenado calculado em uma simulação usando dados de uma estação de coleta no Mediterrâneo. H=substrato não hidrolizado S=substrato direto

Na figura 2, pode-se observar a evolução da concentração de uma substrato não hidrolizado (H), em termos de carbono dissolvido, em um filtro de cultura de algas (*Caelastrum microporum*) incubado com bactérias, de acordo com BILLEN e SERVAIS (1989). A evolução de H é semelhante ao da figura 1 (que representa a simulação do presente trabalho), diferindo no tempo de mineralização que foi mais ou menos de 2 dias no primeiro caso. Deve-se considerar que o gráfico apresentado por esses autores está relacionado com um experimento em laboratório, com só uma espécie de alga. Além disso, os resultados apresentados no nosso trabalho corresponderam só a parte mineralizada, pois se supôs inicialmente que os valores iniciais dos nutrientes eram nulos.

Para trabalhos futuros, o modelo microbiológico deve estar conectado a um modelo biológico. A biomassa fitoplanctônica não deve ser aceita como constante, sendo o "input" do modelo, além de influir nos termos de "output" nos processos de assimilação dos nutrientes regenerados. Se sugere também, estudar quantitativamente a disponibilidade dos nutrientes reciclados na capa fótica, em áreas que não recebem influência continental, estimando a percentagem destes nutrientes que participa na produtividade primária em várias profundidades.

Para a realização dos estudos de degradação da matéria orgânica, se sugere alguns pontos importantes:

- 1) Determinação de coeficientes específicos para cada área, considerando os fatores que mais influem nestes coeficientes: a) espécie de bactéria dominante b) áreas oligotróficas, mesotróficas e eutróficas c) população fitoplanctônica dominante (tipo de substrato) d) áreas de influência continental, variando desta maneira as fontes de matéria orgânica
- 2) Determinação das variáveis relacionadas com a população microbiana (in situ): mortalidade, biomassa, rendimento e crescimento microbiano.

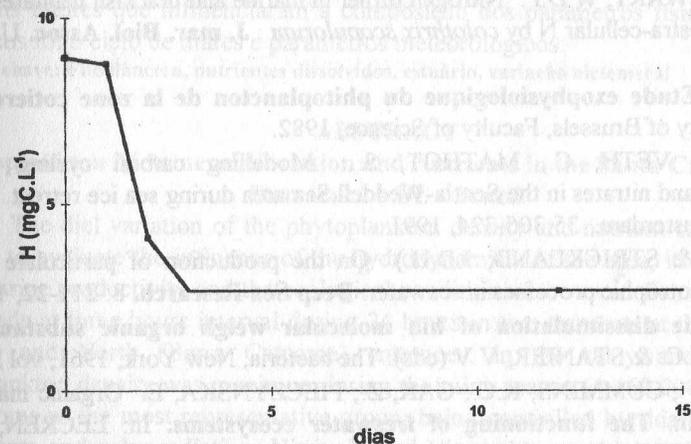


Fig. 2 Evolução da concentração de carbono dissolvido (H) em um filtro de um cultivo de algas (*Caelastrum microporum*), incubado com bactérias, segundo BILLEN & SERVAIS (1989).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BECQUEVORT, S.; MATHOT, S.; LANCELOT, C. Structure of the microbial network in the marginal ice zone of the Weddell Sea through size distribution analysis. **Polar Res.** Submitted, 1991
- BILLEN, G. Delayed development of bacterioplankton with respect to phytoplankton: a clue for understanding their trophic relationships. **Arch. Hydrobiol. Beith. Ergebn. Limnol.**, 34 : 191-201, 1990.
- BILLEN, G. **Heterotrophic utilization and regeneration of nitrogen.** In: HOBBIÉ, J.E.; WILLIAMS, P.J. (eds.) *Heterotrophic Activity in the Sea*, Plenum Press, New York, 1984, p. 313-355.
- BILLEN, G. & SERVAIS, P. **Modelisation des processus de dégradation de la matière organique en milieu aquatique.** In: BIANCHI, M. *et al.* (eds.) *Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques*, Paris, 1989, p. 219-245.
- BILLEN, G.; SERVAIS, P.; BECQUEVORT, S. Dynamics of bacterioplankton in oligotrophic and eutrophic aquatic environments: bottom-up or top-down control? **Hidrobiologia.** Belgium, 207: 37-42, 1990
- BROWN, L.C. & BARNWELL, T. P. **The enhance stream water quality models.** Atlanta-Georgia, ENVIRONMENTAL RESEARCH LABORATORY OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT, 1987. (Manual) 185 p.
- DUGDALE, R.C. & GOERING, J. J. Uptake of new regenerated forms of nitrogen in primary productivity. **Limnol. Oceanogr.** 12: 196-206, 1967.
- EPPLEY, R.W.; RENGER, E.H.; VENRICK, E.L.; MULLIN, M. A study of plankton dynamics and nutrients cycling in the central gyre of the north Pacific Ocean. **Limnol. Oceanogr.** 18 (4): 534-551, 1973.
- JONES, K. & STEWART, W.D.P. Nitrogen turnover in marine and brackish habitats II. The production of extra-cellular N by *Colothrix scopulorum*. **J. mar. Biol. Assoc. U.K.**, 49 : 475, 1969.
- LANCELOT, C. **Etude exophysiologique du phytoplancton de la zone côtière Belge.** Tesis. University of Brussels, Faculty of Science, 1982.
- LANCELOT, C.; VETH, C.; MATHOT, S. Modelling carbon cycling through phytoplankton and nitrates in the Scotia-Weddell Sea area during sea ice retreat. **Marine Chemistry**, Amsterdam. 35:305-324, 1991
- PARSONS, T.R. & STRICKLAND, J.D.H.) On the production of particulate organic carbon by heterotrophic processes in seawater. **Deep Sea Research.** 8: 211-22, 1962.
- ROGERS, H.J. **The dissimulation of high molecular weight organic substances.** In: GUNSOLUS, I.C. & STANIER, V.V. (eds.) *The bacteria*, New York, 1961, vol II.
- SAUNDERS, G.W.; CUMMINS, K.C.; GAK, Z.; PIECZYNSKA, E. Organic matter and decomposers. In: **The functioning of freshwater ecosystems.** In: LECREN, E.O. & LOWE-McCONNELL, R.H. (eds.) *International Biological Programme*, Cambridge, University Press, 1980, p. 341-392.