



Quantificação dos níveis de sulfureto de dimetilo em águas marinhas dos Açores

Mário Cerqueira¹ - Paulo Fialho¹ - Casimiro Pio²

¹Secção de Química e Física da Atmosfera, Universidade dos Açores, PT-9701-851 Angra do Heroísmo

²Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, PT-3810-193 Aveiro

Introdução

O sulfureto de dimetilo (DMS) é o composto de enxofre volátil mais abundante em águas marinhas superficiais, tendo origem na decomposição do propionato de dimetilsulfónio (DMSP), um composto com uma função reguladora do potencial osmótico em diversas espécies de microalgas. Regra geral, as águas marinhas encontram-se saturadas com DMS, pelo que este composto tende a escapar para a atmosfera, onde é maioritariamente oxidado a ácido sulfúrico. Por este motivo, as emissões de DMS para a atmosfera têm sido associadas a fenómenos de precipitação ácida em algumas regiões marinhas remotas (Charlson e Rodhe, 1982). Acresce que as partículas de sulfato atmosférico interferem com a radiação solar incidente e participam na génese das nuvens, pelo que se admite que as emissões de DMS contribuam, de uma forma indirecta, para o balanço radiativo do planeta (Charlson *et al.*, 1987; Pandis *et al.*, 1994). As implicações ambientais decorrentes da circulação do DMS no meio marinho têm justificado o interesse crescente pelo seu estudo, nomeadamente no sentido de se aumentar o conhecimento sobre a distribuição espacial e temporal das concentrações oceânicas. Nesta comunicação dá-se a conhecer a aplicação de uma técnica de extracção e análise de DMS a águas marinhas, trabalho que se insere num conjunto de projectos actualmente em curso nos Açores, no âmbito das interacções oceano / atmosfera.

Procedimento Experimental

A extracção do enxofre volátil presente em amostras de água e a seguinte concentração em meio adequado à sua análise seguiu uma versão modificada das técnicas empregues por Turner *et al.* (1990) e Kiene e Service (1991). Na Figura 1 ilustra-se a montagem desenvolvida no corrente trabalho, detalhando-se de seguida as condições de operação e características do equipamento.

Para a extracção, transferiram-se para o interior de um borbulhador (E) 50 cm³ da solução amostra, previamente filtrada através de um filtro de fibra de vidro (D). Os compostos de enxofre voláteis foram removidos da amostra de água por arrastamento com azoto (A) a um caudal de 200 cm³ min⁻¹, seguindo-se o transporte através de uma membrana de *naflon* (F) – para remoção do vapor de água –, e a seguinte concentração criogénica (H). A unidade de colheita consistiu num tubo de *teflon* (I = 60 cm; Ø_{ext} = 1/8 in; Ø_{int} = 1/16 in), enrolado helicoidalmente, parcialmente preenchido com 0,06 mg de *Tenax TA* (20-35 mesh) e imerso numa mistura criogénica de azoto líquido e etanol. O tempo necessário a uma extracção completa foi de 20 minutos.

Para a análise do enxofre recorreu-se a um cromatógrafo de fase gasosa equipado com uma coluna de enchimento contendo *Chromosil 330* e um detector fotométrico de dupla chama. A transferência dos compostos de enxofre da unidade de colheita para o cromatógrafo foi efectuada por intermédio de uma válvula de seis vias e duas posições (G), após a substituição do vaso criogénico por um recipiente contendo água a ferver.

A separação do DMS de outros compostos de enxofre tornou-se possível programando o cromatógrafo para uma temperatura inicial de 40 °C, durante 1,5 min, seguido de um gradiente de 15 °C min⁻¹ até 65 °C, permanecendo nestas condições durante mais cinco minutos. A título ilustrativo, mostra-se na Figura 2 um cromatograma característico de uma amostra de água do mar colhida nos Açores.

A calibração do sistema foi conseguida por alcalinização de uma solução padrão de DMSP e a posterior determinação do teor de enxofre na forma de DMS. A equação de trabalho da técnica estabelece uma relação de tipo exponencial entre a massa de DMS e a área do pico:

$$m_{\text{DMS}} = a \cdot \text{Área}^b + c \cdot \text{Área}^d \quad (1)$$

onde a, b, c e d são parâmetros de calibração.

Para o cálculo da concentração de DMS na água do mar recorreu-se à equação de trabalho seguinte, que relaciona a massa de DMS analisada (m_{DMS}) com o volume de amostra analisado (V_{amostra}):

$$[\text{DMS}] = m_{\text{DMS}} / V_{\text{amostra}} \quad (2)$$

Resultados e Discussão

Na Tabela I mostram-se os níveis de DMS observados em amostras de água do mar colhidas na costa sudoeste da Ilha Terceira, durante o Verão de 1999. A incerteza média do método de doseamento, tendo em conta a propagação das incertezas associadas às diferentes variáveis, foi de $\pm 0,02 \mu\text{gS dm}^{-3}$, o que equivale a cerca de 7% do teor médio observado na água do mar. A concentração média de DMS nas águas marinhas foi de $0,22 \mu\text{gS dm}^{-3}$ com uma dispersão de $0,03 \mu\text{gS dm}^{-3}$. Este valor enquadra-se perfeitamente no mapa de distribuição global do DMS em águas superficiais, proposto recentemente por Kettle *et al.* (1999), e que sugere concentrações no intervalo $0,190 - 0,220 \mu\text{gS dm}^{-3}$, para a região dos Açores.

Conclusões

O presente trabalho permitiu adaptar e desenvolver uma técnica de extracção e análise de DMS em amostras de água natural. A técnica mostrou-se adequada a medições no ambiente marinho dos Açores, tendo-se observado teores médios estivais concordantes com projecções matemáticas recentemente disponibilizadas para esta região (Kettle *et al.*, 1999).

Referências

- Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O. e Warren S. G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655-661.
- Charlson R. J. and Rodhe H. (1982) Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* 295, 683-685.
- Kettle *et al.* (1999) A global database of sea surface dimethylsulphide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude, and month. *Global Biogeochemical Cycles* 13, 399-444.
- Kiene R. P. e Service S. K. (1991) Decomposition of dissolved DMSP and DMS in estuarine waters: dependence on temperature and substrate concentration. *Mar. Ecol. Prog. Series* 76, 1-11.
- Pandis S. N., Russell L.M., Seinfeld J.H. (1994) The relationship between DMS flux and CCN concentrations in remote marine regions. *Journal of Geophysical Research* 99, 16945-16957.
- Turner S. M., Malin G., Bågander L. E. e Leck C. (1990) Interlaboratory calibration and sample analysis of dimethyl sulphide in water. *Marine Chemistry* 29, 47-62.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia e ao Governo Regional dos Açores o financiamento concedido através dos projectos IGLO e ESPAÇO.

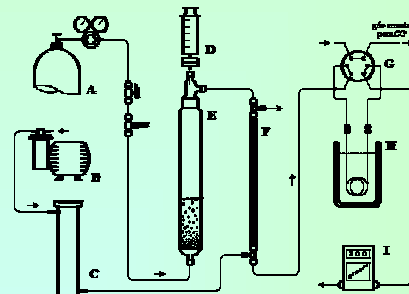


Figura 1: Sistema de extracção de compostos de enxofre voláteis em águas naturais (A-botija com gás de arraste; B-bomba de diafragma; C-cartucho com sílica-gel; D-seringa/porta-filtro; E-borbulhador; F-naflon dryer; G-válvula de seis vias; H-unidade de concentração; I-medidor de fluxo mássico).

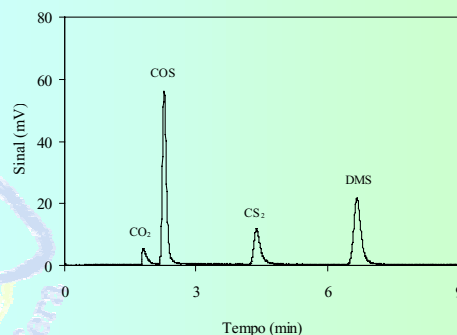


Figura 2: Cromatograma referente à análise de uma amostra de água colhida no porto das Cinco Ribeiras, Terceira, Açores. Tempos de retenção: CO₂ (1.79 min) COS (2.27 min); CS₂ (4.38 min); DMS (6.68 min).

Tabela I: Teor de DMS em amostras de água do mar colhidas na costa sudoeste da Ilha Terceira (Açores).

Dia Juliano	[DMS] ± 0,02 (µgS/dm ³)
195	0,26
196	0,22
197	0,24
209	0,23
210	0,19
211	0,19
214	0,24