

COPROSTANOL COMO INDICADOR DA CONTAMINAÇÃO FECAL EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO

Patrícia Vale Ribeiro¹; Renato da Silva Carreira²; Cassia de Oliveira Farias³; Helio Heringer Villena².

¹Bacharel em Oceanografia.

²D epartamento de Oceanografia e Hidrologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã, Rio de Janeiro 20550-013. endereço eletrônico: carreira@uerj.br.

³ Doutoranda em Química Analítica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar o grau de contaminação por esgotos domésticos nos sedimentos da baía de Sepetiba através do uso de um marcador molecular antropogênico, o coprostanol (5 β -colestano-3 β -ol). Foram coletadas amostras de sedimento superficial (0-2 cm) em 14 estações, e as análises feitas por extração com mistura de solvente (diclorometano e metanol) e quantificação por CG/DIC e CG/EM. As concentrações de coprostanol variaram entre 8,8 e 424 ng g⁻¹. Esses valores indicam o baixo nível de contaminação fecal na baía, quando se comparam esses valores com outras áreas já estudadas no país (Baía de Guanabara, litoral norte de São Paulo). No entanto, foi encontrada uma relação direta entre as maiores concentrações de coprostanol e as áreas mais densamente povoadas na baía, o que mostra necessidade de acompanhar a evolução temporal da contaminação fecal na baía de Sepetiba.

ABSTRACT

The sewage contamination level of the sediments from Sepetiba bay was evaluated by the distribution of a molecular anthropogenic marker, coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol). Superficial sediments (0-2 cm) was sampled in 14 stations, extracted by a mixture of methylene-chloride/methanol and analysed by GC/FID and GC/MS. The concentration of coprostanol ranged between 8.8 and 424 ng g⁻¹, characterizing the sediments from Sepetiba bay as low to moderately contaminated by sewage particles when compared with other studied areas in Brazil (Guanabara bay, northern coastal region of São Paulo state). Nevertheless, the higher coprostanol concentrations were found close to the major urban settlements in the bay, which indicates the necessity of monitoring the evolution of sewage contamination in the region.

Palavras-Chave: coprostanol, baía de sepetiba, contaminação fecal

1. INTRODUÇÃO

A avaliação do aporte de esgotos domésticos para sistemas aquáticos pode ser feita através de marcadores moleculares antropogênicos, que são definidos como moléculas ou compostos cuja origem e a presença no meio ambiente está associada a uma fonte ou atividade humana específica (Eganhouse, 1997). O coprostanol (5 β -colestano-3 β -ol) é um dos compostos que têm sido largamente utilizados como marcadores de contaminação fecal (revisão em Takada & Eganhouse, 1998). Ele é produzido no intestino de animais de sangue quente pela redução microbiana do colesterol (McCalley et al., 1981), e representa de 40 a 60% do total de esteróis fecais produzidos pelo homem (Brown & Wade, 1984).

A grande vantagem no uso do coprostanol é que, valendo-se da sua boa especificidade em relação à fonte e elevado tempo de meia-vida em sedimentos anaeróbicos, é possível acompanhar o 'histórico' de contaminação fecal em escalas temporais apropriadas (anual a secular) (Kawakami & Montone, 1999; Carreira et al., 2001; Eganhouse & Sherblom, 2001; Seguel et al., 2001; Peng et al., 2002). Neste sentido, o objetivo do trabalho apresentado é avaliar o nível de contaminação fecal na baía de Sepetiba, localizada na região sul do litoral fluminense (Figura 1), através da distribuição de coprostanol em sedimentos superficiais. Pretende-se que este trabalho seja um registro das condições atuais da baía e que sirva de referência para estudos posteriores na região, que experimenta uma intensa expansão urbana.

2. METODOLOGIA

Amostras de sedimento superficial (0-2 cm) foram coletadas em 14 estações de amostragem (Figura 1), distribuídas de forma a abranger áreas com diferentes níveis de influência antrópica. A coleta foi realizada em setembro de 2001. Os sedimentos foram secos em estufa a 60 °C, peneiradas em malha de 1,25 mm e transformadas em pó fino. A extração para determinação de coprostanol foi feita em Soxhlet por 24 horas com mistura de diclorometano e metanol (2:1, v/v), usando entre 5 e 10 g de sedimento seco. A fração de esteróis foi isolada do extrato concentrado por cromatografia em coluna preenchida com sílica-gel e alumina (5% desativadas) e posteriormente derivatizada (BSTFA, 70 °C/1hora). A quantificação foi feita em cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC), usando androstanol como padrão interno. Algumas amostras foram selecionadas para confirmação por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG/EM).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de coprostanol variou entre 8,8 e 424 ng g⁻¹ (Tabela 1), para todas as amostras analisadas. O maior valor foi observado na estação sp128 (424,5 ng g⁻¹), localizada no canal entre o continente e a Ilha de Itacuruçá, na região mais urbanizada do entorno da baía (Figura 1). As estações sp119, sp123 e sp133 (próximas à sp128) e a estação sp102 (próxima à Pedra de Guaratiba) apresentaram, também, concentrações uma ordem de grandeza superior àquelas das demais estações (média de 134,2 ng g⁻¹). O menor valor foi verificado na estação sp106, apenas 8,82 ng de coprostanol por grama de sedimento.

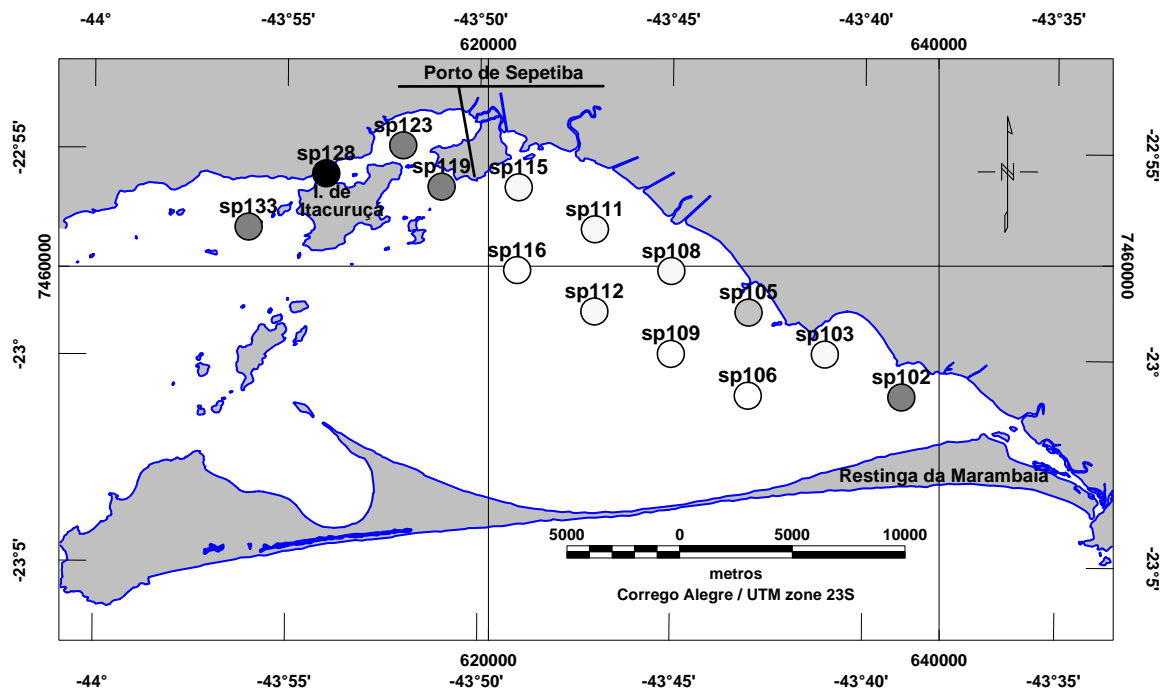


Figura 1 – Estações de coleta e distribuição espacial de coprostanol (5β -coleston- 3β -ol) em sedimentos superficiais da baía de Sepetiba. Categorias segundo gradação de tons de cinza: $< 25 \text{ ng g}^{-1}$ (branco); $25\text{-}50 \text{ ng g}^{-1}$ (cinza claro); $50\text{-}125 \text{ ng g}^{-1}$ (cinza médio); $125\text{-}150 \text{ ng g}^{-1}$ (cinza escuro); $>150 \text{ ng g}^{-1}$ (preto).

As estações sp108, sp111 e sp115 (Fig. 1), mais próximas da desembocadura dos principais rios da bacia de drenagem da baía de Sepetiba apresentaram baixas concentrações de coprostanol ($46,7$; $34,8$ e $43,5 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente). Esse resultado não era esperado, em função da baixa qualidade d'água observada nesses rios devido à ocupação urbana desordenada nas suas margens sem a adequada instalação de infra-estrutura sanitária (SEMA, 1998). Assim, as baixas concentrações de coprostanol nas estações sp108, sp111 e sp115 podem ser explicadas pela rápida sedimentação do material particulado que entra na baía por estes rios. Um mecanismo semelhante foi considerado para explicar a distribuição de coprostanol na baía de Guanabara (Carreira et al., 2002).

Geralmente, a avaliação espacial da contaminação fecal através de coprostanol é feita com as suas concentrações normalizadas para carbono orgânico (Readman et al., 1989; Takada & Eganhouse, 1998; Mudge & Lintern, 1999), de forma a evitar variações granulométricas e de padrões de sedimentação. Embora esses resultados não sejam mostrados em detalhes no atual trabalho, foi observado que a distribuição das concentrações normalizadas de coprostanol apresentou algumas mudanças em relação aos valores absolutos. A estação sp102 passou a ter a segunda maior concentração ($9,40 \mu\text{g g}^{-1}\text{Corg}$), o que indica que há deposição de esgotos no local, provavelmente oriundo do município de Sepetiba. Já a estação sp116, a única com sedimento classificado como areia e com um baixo teor de carbono orgânico (apenas $0,66\%$; (Ribeiro, 2002), também teve sua concentração aumentada em relação às demais.

Uma vez que não existe um valor de coprostanol que define o grau de contaminação fecal (Takada et al., 1997), as concentrações de coprostanol encontrados no presente estudo foram comparadas às registradas em sedimentos superficiais do Brasil e de outras regiões urbanizadas do mundo, conforme pode ser visto na Tabela 1.

A baía de Sepetiba apresentou concentrações de coprostanol duas ordens de grandeza inferiores aos sedimentos da baía de Guanabara, por exemplo, que têm concentrações máximas da ordem de 40.000 ng g^{-1} de sedimento seco (Santos, 2001; Carreira et al., 2002). No litoral norte de São Paulo (Kawakami & Montone, 1999) e no estuário do rio Capibaribe (Fernandes et al., 1999), as concentrações de coprostanol são uma ordem de grandeza superiores aos deste trabalho.

4. CONCLUSÕES

A contaminação fecal na Baía de Sepetiba é inferior à observada em outros sistemas costeiros brasileiros adjacentes a áreas mais densamente povoadas (ex., baía de Guanabara e estuário do rio Capibaribe) ou em locais de intenso turismo (ex., litoral norte de São Paulo).

Mesmo estando em baixos níveis, foi identificado o aumento da contaminação fecal nos sedimentos próximos à centros urbanos (Itacuruça e Sepetiba). Esse resultado é preocupante e aponta para a necessidade de continuidade dos estudos na região a fim de que seja possível fazer o mapeamento mais detalhado do nível de contaminação fecal na Baía de Sepetiba.

Tabela 1 – faixas de concentração de coprostanol na baía de Sepetiba e em outras regiões estuarinas e costeira no mundo.

Local	Camada do sedimento (cm)	Faixa de concentração (ng g ⁻¹)	Referência
Nova Iorque, EUA	superficial	56 – 5200	(Hatcher & McGilivray, 1979)
Bacia de Santa Mônica, EUA	Superficial	500 – 5100	(Venkatesan & Kaplan, 1990)
Baía de Tóquio, Japão	Não informado	20 – 243	(Chaloux et al., 1995)
Baía de San Vicente, Chile	0 - 2	10 – 7300	(Mudge & Seguel, 1999)
Ria Formosa, Portugal	0 - 2	100 – 27800	(Mudge et al., 1999)
Litoral norte de São Paulo	0 - 15	20 – 5910	(Kawakami & Montone, 1999)
Estuário Capibaribe, Recife	0 - 3	519 – 7315	(Fernandes et al., 1999)
Baía de Guanabara, RJ	0 - 3	335 – 40003	(Carreira et al., 2002)
Baía de Guanabara, RJ	0 - 5	643 – 36239	(Santos, 2001)
Baía de Sepetiba, RJ	0 - 2	8 – 424	Este estudo

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brown, R.C. & Wade, T.L. 1984 Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall. *Water Research* 18, 621-632.
- Carreira, R., Wagener, A.L.R., Fileman, T. & Readman, J. 2001 Distribuição de coprostanol (5b(H)-colestan-3b-ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Química Nova* 24, 37-42.
- Carreira, R.S., Wagener, A.L.R., Fileman, T., Readman, J., Macko, S.A. & Veiga, A. 2002 Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry* 79, 207-227.
- Chaloux, N., Takada, H. & Bayona, J.M. 1995 Molecular markers in Tokyo bay sediments: sources and distribution. *Marine Environmental Research* 40, 77-92.
- Eganhouse, R.P. (ed), 1997. Molecular markers in environmental geochemistry. ACS Symposium Series, 671. American Chemical Society, Washington, 426 pp.
- Eganhouse, R.P. & Sherblom, P.M. 2001 Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor. *Marine Environmental Research* 51, 51-74.
- Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Cardoso, J.N. & Macedo, S.J. 1999 Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *The Science of the Total Environment* 231, 1-16.
- Hatcher, P.G. & McGilivray, P.A. 1979 Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environmental Science & Technology* 13, 1225-1229.
- Kawakami, S.K. & Montone, R.C., 1999. Esteróides em sedimentos de Ubatuba e da Baía do Araçá, São Paulo, como indicadores de contaminação por esgoto doméstico, V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Estrangeira - VII Congresso Brasileiro de Geoquímica. Sociedade Brasileira de Geoquímica, Porto Seguro - Bahia - Brasil, pp. 102-104.
- McCalley, D.V., Cooke, M. & Nickless, G. 1981 Effect of sewage treatment on faecal sterols. *Water Research* 15, 1019-1025.
- Mudge, S.M., Bebianno, M.J.A.F., East, J.A. & Barreira, L.A. 1999 Sterols in the Ria Formosa lagoon, Portugal. *Water Research* 33, 1038-1048.
- Mudge, S.M. & Lintern, D.G. 1999 Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbor, B.C., Canada. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 27-38.
- Mudge, S.M. & Seguel, C.G. 1999 Organic contamination of San Vicente bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin* 38, 1011-1021.
- Peng, X., Zhang, G., Mai, B., Min, Y. & Wang, Z. 2002 Spatial and temporal trend of sewage pollution indicated by coprostanol in Maco Estuary, southern China. *Marine Pollution Bulletin* 45, 295-299.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., Gough, M.A., Llewellyn, C.A. & Bicego, M.C. 1989. Distribution and inputs of terrestrial and faecal molecular markers and photosynthetic pigments in the Rhone Delta and Gulf of Lions. J.-M. Martin and H. Barth (eds) EROS 2000 (European River Ocean System) Project Workshop. *Water Pollution Research Report n.13*, Ministère de la Science et de la Technologie, Paris.
- Ribeiro, P.V., 2002. Avaliação da contaminação recente por esgoto doméstico na baía de Sepetiba/RJ através da análise de coprostanol em sedimentos superficiais. Monografia de Graduação, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 53 pp.
- Santos, E.S., 2001. Análise do Impacto de Efluentes Domésticos nas Enseadas de Icaraí Jurujuba - Esteróides como Marcadores. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói/RJ, 144 pp.
- Seguel, C.G., Mudge, S.M., Salgado, C.S. & Toledo, M. 2001 Tracing sewage in the marine environment: altered signatures in Concepción Bay, Chile. *Water Research* 35, 4166-4174.
- SEMA, 1998. Macroplano de gestão e saneamento ambiental da bacia da baía de Sepetiba, Secretaria de Estado de Meio Ambiente do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Takada, H. & Eganhouse, R.P. 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. pp. 2883-2940. In: R.A. Meyers (ed) *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Takada, H., Satoh, F., Bothner, M.H., Tripp, B.W., Johnson, C.G. & Farrington, J.W. 1997. Anthropogenic molecular markers: tools to identify the sources and transport pathways of pollutants. pp. 178-195. In: R.P. Eganhouse (ed) *Molecular markers in environmental geochemistry*. ACS Symposium Series n. 671, American Chemical Society, Washington.
- Venkatesan, M.I. & Kaplan, I.R. 1990 Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, southern California. *Environmental Science & Technology* 24, 208-214.