

Caracterização da Matéria Orgânica Sedimentar na Baía de Guanabara Através de Marcadores Moleculares

Renato S. Carreira¹ & Angela L.R. Wagener²

¹ Departamento de Oceanografia e Hidrologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – Rio de Janeiro – 20550-013. carreira@uerj.br

² Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rua Marquês de São Vicente, 225 – Gávea – Rio de Janeiro – 22453-900

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito do aumento da eutrofização e do uso e ocupação do solo sobre a estocagem de carbono na baía de Guanabara. As concentrações de esteróis ao longo do perfil sedimentar foram usadas para caracterizar a origem da matéria orgânica. O dinosterol foi o esteroide mais abundante, representando o máximo de 64,7 % do total. O coprostanol, um esteroide de origem fecal, foi encontrado em concentrações máximas de 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ em áreas de intenso aporte de esgotos. Os resultados encontrados são condizentes com a alta produtividade primária da baía e as condições extremas de eutrofização no local. De acordo com as concentrações de carbono orgânico e as taxas locais de sedimentação, foi calculado que o fluxo de carbono orgânico para o sedimento aumentou de 50 $\text{g C m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ para 500 $\text{g C m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ ao longo dos últimos 100 anos.

Palavras-chave: Baía de Guanabara, sedimento, marcadores moleculares, eutrofização

Abstract

The present work aimed at investigating the effects of growing eutrophic conditions and soil occupation on the carbon storage in Guanabara Bay. Sterols in dated sediment cores were used to characterize the sources of organic matter to the bay. Dinosterol was the most abundant amongst the measured sterols reaching 64.7 % of the total. Coprostanol, a fecal sterol, was present in concentrations as high as 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ in areas of intensive sewage discharge. These results are in agreement with the known elevated primary production in the bay and with the severe eutrophic conditions. The calculated carbon fluxes using the organic carbon content and the sedimentation rates range between 50 $\text{g C m}^{-2} \text{year}^{-1}$ and 500 $\text{g C m}^{-2} \text{year}^{-1}$ during the last 100 years.

Key-words: Guanabara Bay, sediment, molecular markers, eutrophication

1 Introdução

A zona costeira pode ser definida como a faixa entre +200 m de altitude no continente até -200 m de profundidade na plataforma continental (Pernetta & Milliman,

1995). Embora ocupe apenas cerca de 7 a 10% da área total dos oceanos (26×10^6 a 36×10^6 km²) (Ver et al., 1999), a zona costeira representa a área de transição entre continentes e oceanos e funciona, simultaneamente, como filtro e armadilha para os materiais e energia provenientes desses dois reservatórios.

A ação antrópica tem sido responsável por alterações significativas nos fluxos de materiais na zona costeira, devido a quatro principais fatores (Ver et al., 1999): (i) queima de combustíveis fósseis, com a conseqüente emissão de C, N e S; (ii) mudanças no uso do solo, resultando em aumentos no transporte de carbono orgânico, sedimento e nutrientes para a zona costeira; (iii) aplicação de fertilizantes contendo N e P; e (iv) descarga de esgotos domésticos.

A investigação sobre o ciclo da matéria orgânica na zona costeira tem estimulado o desenvolvimento de conceitos multidisciplinares, envolvendo a integração de informações sobre a composição atômica (elementar e isotópica) e molecular da matéria orgânica (Saliot et al., 1991; Dachs et al., 1999). O conceito de marcador molecular está associado à produção de compostos específicos por organismos, cuja identificação em ambientes naturais permite inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica (Zimmerman & Canuel, 2000; Canuel, 2001; Jaffé et al., 2001; Saliot et al., 2002).

A Baía de Guanabara sofre alterações na sua bacia de drenagem desde o início do século XIX que resultaram em acentuada degradação ambiental. Algumas das principais conseqüências das atividades antrópicas na bacia de drenagem são: o estabelecimento de condições eutróficas, a incidência de elevadas taxas de sedimentação, altas concentrações de metais pesados e hidrocarbonetos no sedimento e as mudanças na distribuição de comunidades bênticas e pelágicas (Hamacher, 1996; Ribeiro, 1996; Feema, 1998; Godoy et al., 1998; Valentin et al., 1999).

Como um dos resultados das alterações ambientais na Baía de Guanabara, Wagener (1995) identificou o aumento na estocagem de carbono nos sedimentos locais, sem, no entanto, identificar a natureza (autóctona ou alóctona) do material depositado. Desta forma, o Departamento de Química da PUC-Rio, em conjunto com o Departamento de Oceanografia e Hidrologia da UERJ, implementou um programa de investigação para caracterizar o material orgânico sedimentar através das ferramentas citadas

anteriormente, para entender com maior detalhamento os efeitos das alterações antrópicas sobre a geoquímica da matéria orgânica na Baía de Guanabara. No atual trabalho serão apresentados alguns dos principais resultados até agora obtidos por este projeto.

2 Material e Métodos

As amostragens de sedimento foram realizadas em 1996 em oito estações na Baía de Guanabara (Figura 1; Tabela 1), utilizando-se um testemunhador por gravidade e tubos de alumínio de 80 cm de comprimento e 4,7 cm de diâmetro interno.

Os testemunhos foram seccionados (0-3 cm, 3-10 cm e a cada 15 cm até 60-80 cm) em atmosfera de nitrogênio e posteriormente liofilizadas.

A determinação de carbono orgânico (C_{org}) e nitrogênio total (N_{total}) foi realizada em amostras descarboxadas (HCl 1M) através do método de combustão à seco, segundo Hedges e Stern (1984), no aparelho Carlo Erba 1110 e usando cistina como padrão de referência. A precisão do método foi de $\pm 1,7\%$ para C_{org} e de $\pm 2,8\%$ para N_{total} , e o limite de detecção de 0,06% para C_{org} e de 0,01% para N_{total} (percentuais em massa).

A metodologia para determinação dos esteróis é apresentada em detalhes em Carreira (2000). Em resumo, os esteróis foram extraídos do sedimento em Soxhlet usando mistura de diclorometano:metanol (2:1, v/v). Os extratos brutos foram lavados com solução saturada de NaCl e resíduos de enxofre e água foram removidos com cobre ativado e sulfato de sódio anidro, respectivamente. A fração de esteróis foi isolada através de cromatografia em coluna usando sílica-gel e alumina. A quantificação foi realizada em cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massa, usando-se androstanol como padrão interno. A identificação dos compostos baseou-se no tempo de retenção de padrões autênticos e no espectro de massa de cada composto segundo publicado na literatura. Foram seguidos protocolos de controle de análise que consistiram na análise de brancos e no controle da resposta do instrumento.

3 Resultados e Discussão

3.1 Composição elementar e fluxo de matéria orgânica para os sedimentos

A variação vertical de C_{org} e N_{total} é apresentada na Figura 2. Em geral, há tendência para maiores concentrações nas camadas superiores do sedimento, mas com

Estação	Data	Latitude (S)	Longitude (W)	Profundidade (m)
1s	12/06/96	22°43,7'	43°04,3'	2,0
2s	12/06/96	22°43,5'	43°07,7'	2,6
3s	12/06/96	22°44,2'	43°11,4	2,0
4s	12/06/96	22°45,5'	43°13,2	1,8
5s	24/07/96	22°46,9'	43°06,7	8,0
6s	24/07/96	22°48,3'	43°09,6	6,2
7s	24/07/96	22°51,1'	43°11,6'	6,3
8s	24/07/96	22°50,7'	43°08,0'	12,9

Tabela 1 Posicionamento das estações de coleta

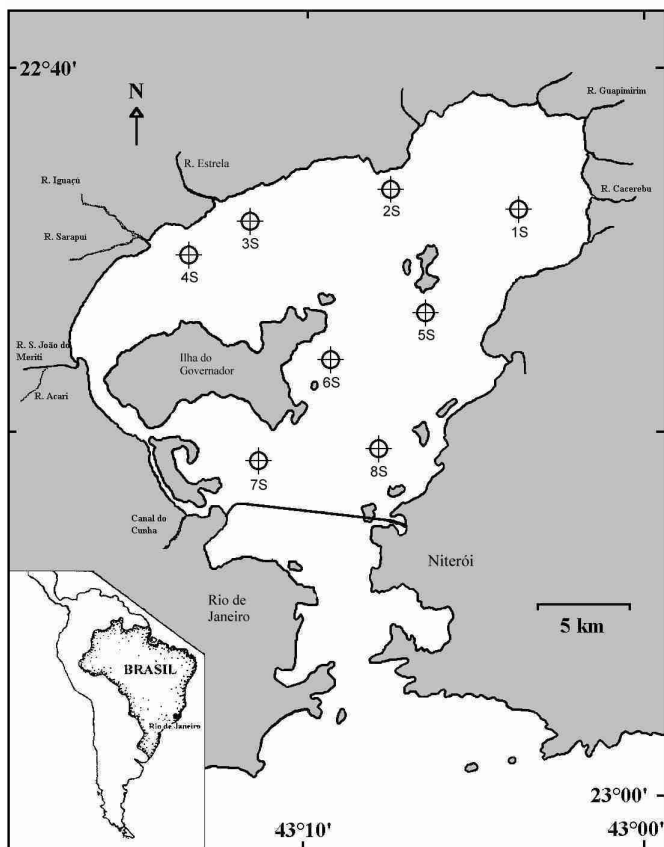


Fig. 1 Localização das estações de coleta de testemunhos de sedimento na Baía de Guanabara

uma distribuição espacial heterogênea. Na estação 1s, localizada na parte menos contaminada da baía, os valores de C e N são constantes com a profundidade. O mesmo padrão é observado na estação 4s, embora ela esteja em área que recebe mais de 130 t dia⁻¹ de DBO (cerca de 30 % do total estimado para toda a baía; Feema, 1998). Provavelmente, o resultado na estação 4s decorre da ‘diluição’ da matéria orgânica causada pelo aumento da carga de partículas inorgânicas. Nesta região, a taxa de sedimentação é da ordem de 2,2 cm ano⁻¹ (Godoy et al., 1998). O mesmo efeito pode explicar os resultados na estação 8s. A deposição de matéria orgânica nas estações 3s, 6s e 7s está de acordo com o crescente aumento do nível de eutrofização da baía ao longo das últimas décadas (Feema, 1998). Na estação 2s, há um aumento de três ordens-de-grandeza das concentrações de C e N entre as décadas de 80 e 90 (Figura 2).

Confirmando os dados de Wagener (1995), os efeitos antrópicos na baía são evidenciados pelo expressivo aumento no fluxo de carbono para os sedimentos, em algumas áreas, ao longo dos últimos 30 anos. Pelos cálculos realizados considerando-se a taxa de sedimentação local, a densidade média dos sólidos, a porosidade do sedimento e a concentração de carbono orgânico, o valor de *background* para o fluxo de carbono situa-se entre 50 g C m⁻² ano⁻¹ e o máximo de 500 g C m⁻² ano⁻¹ na estação 4s. Na estação 7s, embora haja evidência de crescimento da concentração de carbono orgânico (Figura 2), o fluxo de carbono permanece relativamente constante (100-150 g C m⁻² ano⁻¹), controlado fundamentalmente pela manutenção das taxas locais de sedimentação [em 0,49 cm ano⁻¹; Godoy et al., 1998].

3.2 Matéria orgânica de origem autóctona

A origem autóctona da matéria orgânica foi verificada através dos seguintes esteróis: o dinosterol (4 α -23,24-trimetil-5 α -colestano-3 β -ol), derivado essencialmente de dinoflagelados; o colesterol (colest-5-em-3 β -ol), produzido por zooplâncton; e o colestanol (5 α -colestano-3 β -ol), produto da redução microbiana do colesterol (Nishimura, 1982; Volkman et al., 1998).

O dinosterol é o esterol mais abundante nos sedimentos da Baía de Guanabara, representando em média 64,7 % do total de esteróis. O enriquecimento mais expressivo ocorreu na estação 2s (Figura 3). Isto demonstra que o aumento no fluxo de carbono nessa estação (Figura 2) ocorreu pela extensiva deposição de material autóctone. A

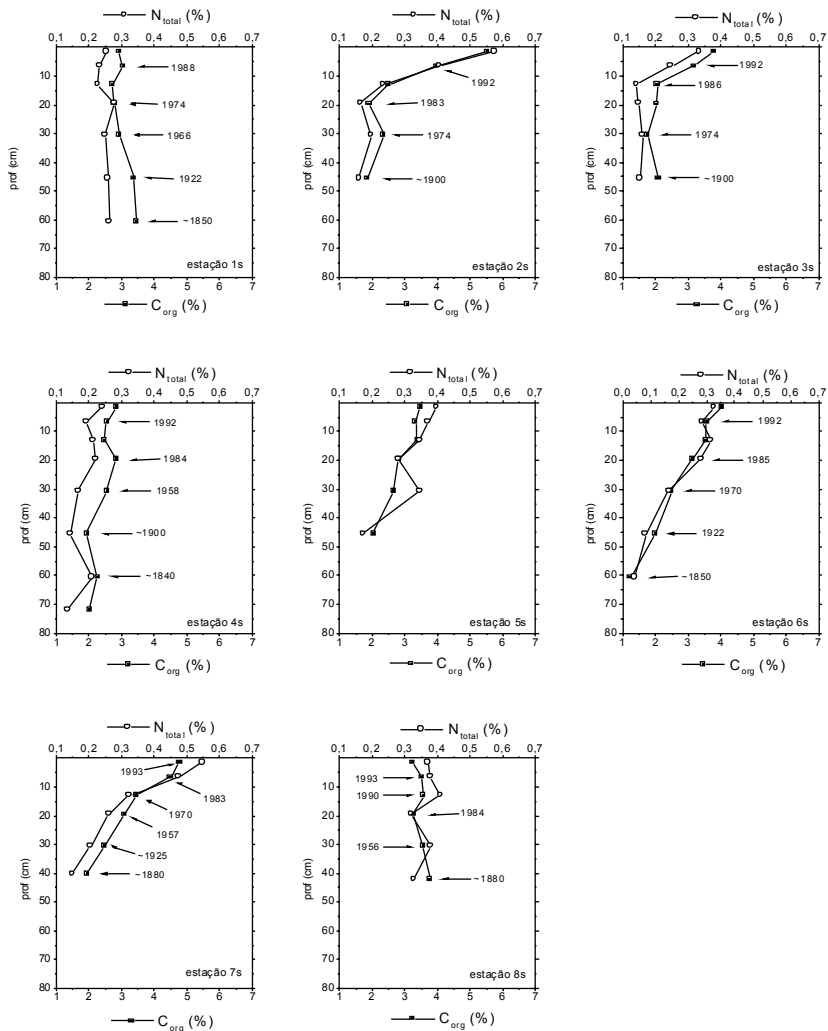


Figura 2 Distribuição de C_{org} (%) e N_{total} (%) em sedimentos. Anos de deposição das camadas segundo taxas de sedimentação publicadas (Godoy et al., 1998); a estação 5s não tem medidas de taxas de sedimentação

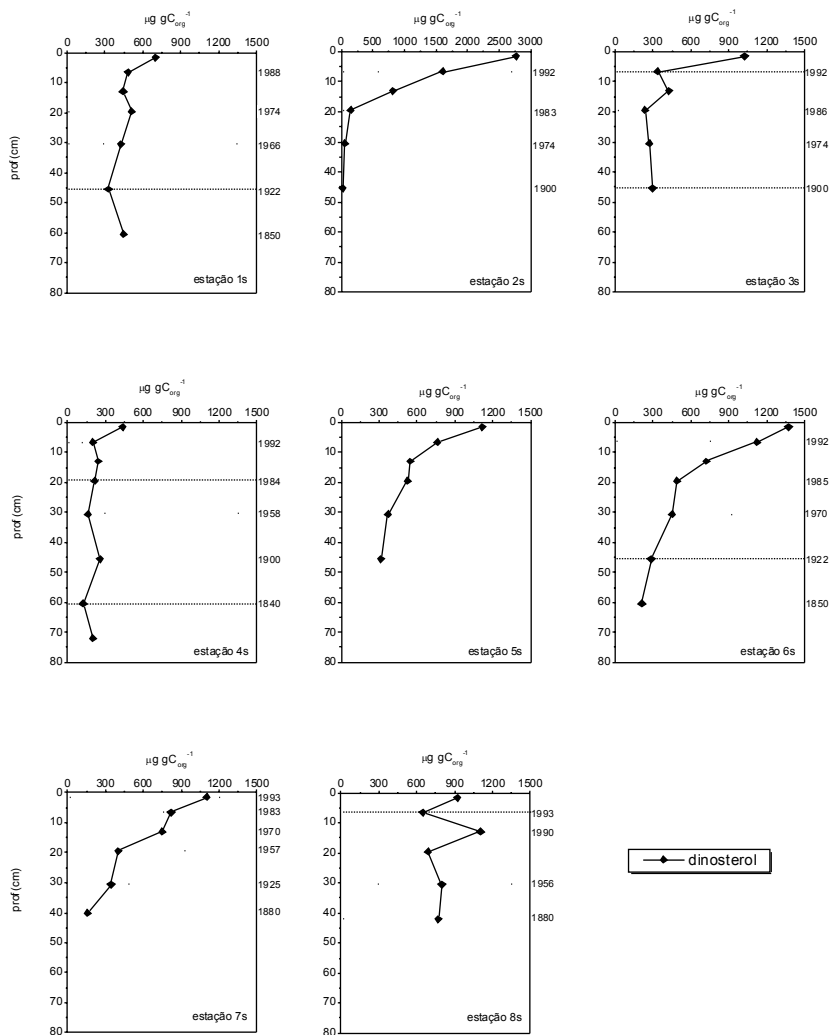


Figura 3 Distribuição de dinosterol (em $\mu\text{g gC}_{\text{org}}^{-1}$) e épocas de deposição (linhas tracejadas) segundo taxas de sedimentação publicadas (Godoy et al., 1998), menos para a estação 5s.

maior produção primária local estaria associada à disponibilidade de nutrientes e ao padrão de circulação da baía, que leva à maior transparência relativa das águas no local (Kjerfve et al., 1997). As estações 5s, 6s e 7s também apresentam crescimento ao longo dos últimos 20-30 anos, confirmando o aumento geral na eutrofização em boa parte da baía.

O colesterol e o colestanol apresentam enriquecimento menos acentuado (Figura 4) do que a do dinosterol. O valor extremamente alto da razão colestanol/colesterol (média de 1,7, em oposição à faixa normal entre 0,1 a 0,5 - (Canuel & Martens, 1993) aponta para a forte ação microbiana na transformação desses esteróis, com reflexos sobre as informações relacionadas à origem da matéria orgânica.

3.3 Matéria orgânica de origem alóctona

As plantas superiores contêm grandes quantidades de campesterol (24-metilcolest-5-en-3 β -ol; C₂₈), estigmasterol (24-etilcolest-5,22(E)-dien-3 β -ol; C₂₉) e β -sitosterol (24-etilcolest-5-en-3 β -ol; C₂₉) e, assim, a presença destes esteróides em sedimentos marinhos é freqüentemente associada ao aporte de matéria orgânica de origem continental (Volkman, 1986; Volkman et al., 1998; Saliot et al., 2002). No entanto, o maior enriquecimento desses esteróis (Figura 5) no sedimento foi encontrado em algumas das estações com grande aporte de marcadores autóctones (Figura 5). Este resultado levanta dúvidas em relação à especificidade desses marcadores de fontes alóctonas de matéria orgânica, levando à necessidade de determinação de outras moléculas, como a lignina e outros compostos fenólicos.

3.4 Poluição fecal na camada superior (0-3 cm) dos sedimentos

O coprostanol (5 β -colest-3 β -ol), um esteroide de origem fecal (Huang & Meinschein, 1976; Readman et al., 1986), pode ser usado para avaliar o aporte de esgotos domésticos para ambientes aquáticos (Takada & Eganhouse, 1998; Isobe et al., 2002; Jaffe et al., 2003, entre outros), com a vantagem de serem marcadores mais conservativos do que os indicadores biológicos tradicionais (como os coliformes). No caso da Baía de Guanabara, a distribuição de coprostanol nos sedimentos indica a seguinte segmentação da baía em função da contaminação por esgotamentos (Carreira et al., 2001): (i) *porção noroeste (estações 3s e 4s)*: altos níveis de contaminação por

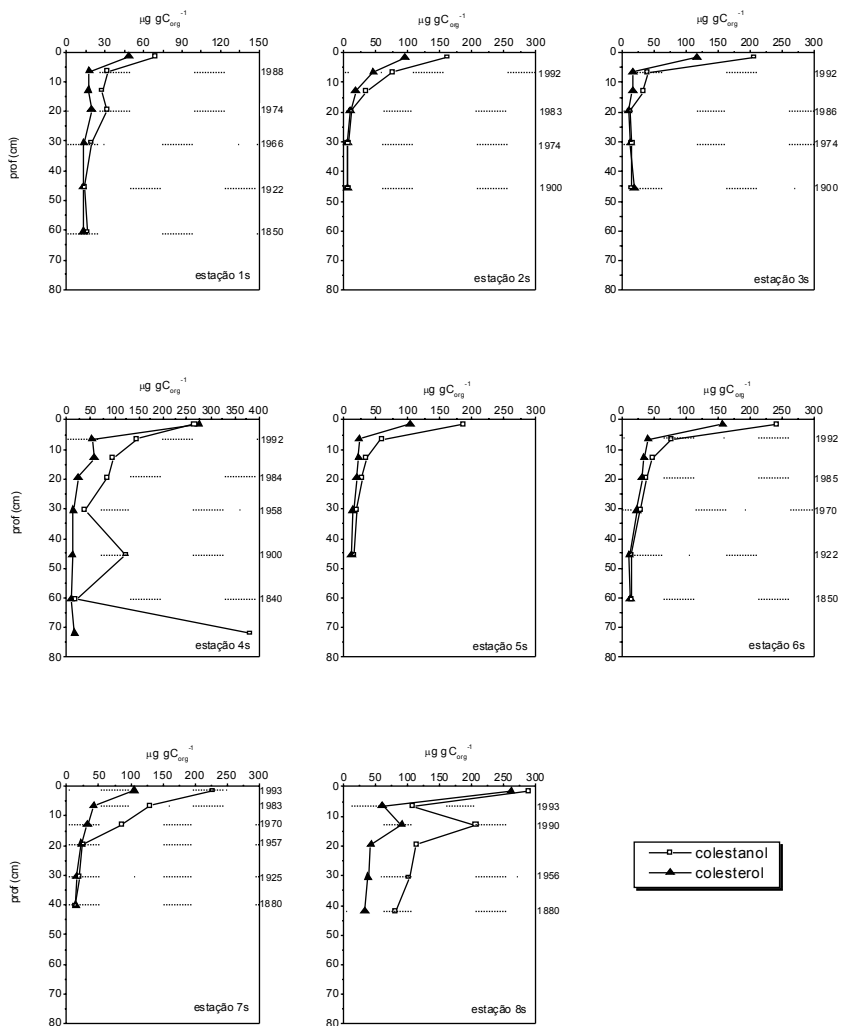


Figura 4 Distribuição de colestanol (triângulo cheio) e colesterol (quadrado vazio), em $\mu\text{g gC}_{\text{org}}^{-1}$; épocas de deposição (linhas tracejadas) segundo taxas de sedimentação publicadas (Godoy et al., 1998), menos para a estação 5s.

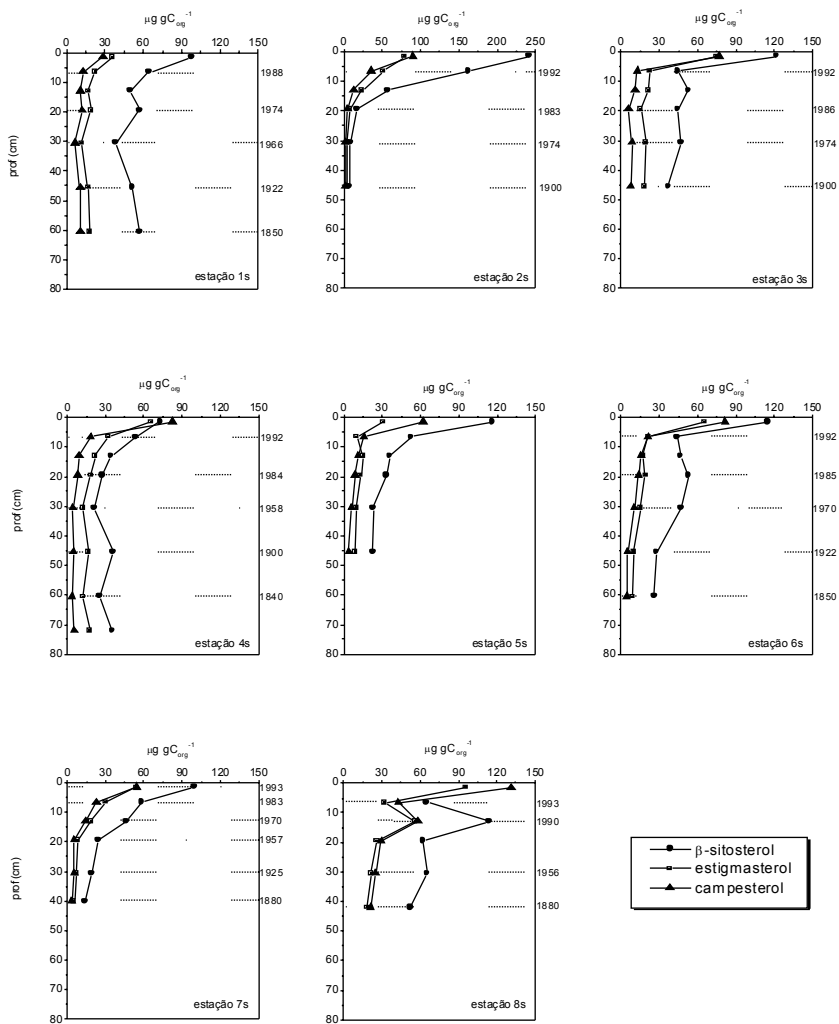


Figura 5 Distribuição de esteróides com C_{29} (β -sitosterol e estigmasterol) e C_{28} (campesterol), em $\mu\text{g gC}_{\text{org}}^{-1}$; épocas de deposição (linhas tracejadas) segundo taxas de sedimentação publicadas (Godoy et al., 1998), menos para a estação 5s

esgotos, com concentrações de coprostanol de até $40 \mu\text{g g}^{-1}$; (ii) *porção central e nordeste (estações 1s, 2s e 5s)*: concentrações relativamente baixas de coprostanol, e possível baixa contaminação fecal devido à ausência de fontes próximas significativas e ao padrão geral de circulação da baía, que favorece a renovação eficiente da água nesses locais (Kjerfve et al., 1997); (iii) *porção intermediária (estações 6s, 7s e 8s)*: níveis médios de coprostanol ($4,9$ a $9,4 \mu\text{g g}^{-1}$), indicando um processo de contaminação fecal dos sedimentos em decorrência do aporte local de esgotos não tratados.

Nas camadas mais profundas, a concentração de *background* de coprostanol (normalizadas para C_{org}) está na faixa entre $1-10 \mu\text{g g C}_{\text{org}}^{-1}$, que é comparável àquela de sedimentos costeiros não contaminados em outras áreas do globo (Venkatesan e Kaplan, 1990; Jeng e Han, 1996).

4 Referências

- Canuel, E. A. 2001. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry*, 32: 563-583.
- Canuel, E. A. & Martens, C. S., 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. *Organic Geochemistry*, 20: 563-577.
- Carreira, R.; Wagener, A. L. R.; Fileman, T. & Readman, J. 2001. Distribuição de coprostanol (5b(H)-coleston-3b-ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Química Nova*, 24: 37-42.
- Carreira, R. S. 2000. *Investigação sobre o acréscimo da estocagem de carbono em ambientes fertilizados pela ação antropogênica: a Baía de Guanabara como modelo*. Tese de Doutorado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 200 p.
- Dachs, J.; Bayona, J. M.; Fillaux, J.; Saliot, A. & Albaiges, J., 1999. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Marine Chemistry*, 65: 195-210.
- FEEMA. 1998. Qualidade da água da Baía da Guanabara - 1990 a 1997. Secretaria de Estado de Meio Ambiente, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 180 p.

- Godoy, J.; M., Moreira, I.; Bragança, M. J.; Wanderley, C. & Mendes, L. B. 1998. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 227: 157-160.
- Hamacher, C., 1996. Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara. *Dissertação de Mestrado*, PUC, Rio de Janeiro, 147 p.
- Hedges, J. I. & Stern, J. H. 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography* 29: 657-663.
- Huang, W. Y., & Meinschein, W. G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 323-330.
- Isobe, K. O.; Tarao, M.; Zkaria, M. P.; Chiem, N.; Minh, L. Y. & Takada, H., 2002. Quantitative application of fecal sterols using gas-chromatography - mass spectrometry to investigate fecal pollution in tropical waters: western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam. *Environmental Science & Technology*, 36: 4497-4507.
- Jaffé, R.; Gardinali, P. R.; Cai, Y.; Sudburry, A.; Fernandez, A.; & Hay, B. J., 2003. Organic compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montego Bay, Jamaica: assessment of sources and distribution pathways. *Environmental Pollution*, 123: 291-299.
- Jaffé, R.; Mead, R.; Hernandez, M. E.; Peralba, M. C.; & Diguída, O. A., 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-related study. *Organic Geochemistry*, 32: 507-526.
- Jeng, W.-L. & Han, B. C.; 1996. Coprostanol in a sediment core from the anoxic Tan-Shui estuary, Taiwan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42: 727-735.
- Kjerfve, B.; Ribeiro, C. A.; Dias, G. T. M.; Filippo, A. & Quaresma, V. S. 1997. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, 17: 1609-1643.
- Nishimura, M. 1982. 5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 423-432.
- Pernetta, J. C. & Milliman, J. D. 1995. Land-ocean interactions in the coastal zone - implementation plan. *Netherlands Institute for Sea Research*, Estocolmo, 257p.
- Readman, J. W.; Preston, M. R. & Mantoura, R. F. C., 1986. An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Marine Pollution Bulletin*, 17: 298-308.

- Ribeiro, C. H. D. A. 1996. *Uma análise da qualidade de água da Baía de Guanabara entre 1980 e 1993*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói/RJ, 143 p.
- Saliot, A.; Laureillard, J.; Scribe, P. & Sicre, M. A. 1991. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. *Marine Chemistry*, 36: 233-248.
- Saliot, A.; Parrish, C. C.; Sadouni, N.; Bouloubassi, I.; Fillaux, J. & Cauwet, G. 2002. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone. *Marine Chemistry*, 79: 242-259.
- Takada, H. & Eganhouse, R. P. 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. In R. A. MEYERS (ed.), *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 2883-2940.
- Valentin, J. L. Tenenbaum, D. R.; Bonecker, A. C. T.; Bonecker, S. L. C.; Nogueira, C. R. & Villac, M. C., 1999. O sistema planctônico da Baía de Guanabara: síntese do conhecimento. In: Silva, S. H. G. & Lavrado, H. P. (eds.), *Ecologia de Ambientes Costeiros do Estado do Rio de Janeiro*, PPGE-UFRJ, Rio de Janeiro, p.35-59.
- 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.
- Ver, L. M. B.; Mackenzie, F. T. & Lerman, A. 1999. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. *Chemical Geology*, 159: 283-304.
- Volkman, J. K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 09: 83-99.
- Volkman, J. K.; Barret, S. M.; Blackburn, S. I.; Mansour, M. P.; Sikes, E. L. & Gelin, F.; 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29: 1163-1179.
- Wagener, A. L. R. 1995. Burial of organic carbon in estuarine zones - estimates for Guanabara Bay, Rio de Janeiro. *Química Nova*, 18: 534-535.
- Zimmerman, A. R. & Canuel, E. A. 2000. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. *Marine Chemistry*, 69: 117-137.