

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAQUEL FERNANDES MARTINS

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS E DE BIOMARCADORES FECALIS EM
SEDIMENTOS DO RIO BARIGÜI NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA-PR**

CURITIBA

2008

RAQUEL FERNANDES MARTINS

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS E DE BIOMARCADORES FECALIS EM
SEDIMENTOS DO RIO BARIGÜI NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA-PR**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA

2008



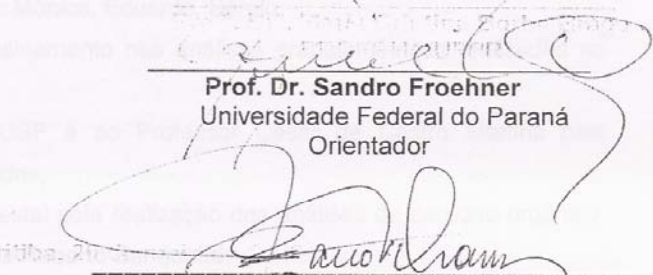
TERMO DE APROVAÇÃO

RAQUEL FERNANDES MARTINS

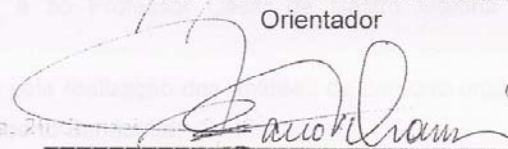
“AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS E DE BIOIMARCADORES FECAIS EM SEDIMENTOS DO RIO BARIGÜI NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA-PR.”

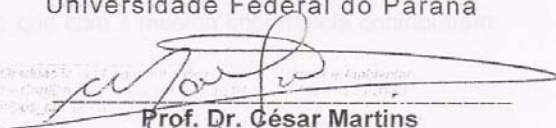
Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

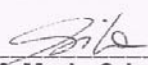
PRESIDENTE:


Prof. Dr. Sandro Froehner
Universidade Federal do Paraná
Orientador

MEMBROS:

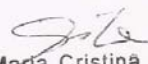

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Universidade Federal do Paraná


Prof. Dr. César Martins
Universidade Federal do Paraná


Prof. Dr. Maria Cristina Borba Braga
PPGERHA/UFPR



Curitiba, 20 de maio de 2008


Prof. Maria Cristina Borba Braga
Coord. Pós-graduação em
Eng. Rec. Hidr. e Ambiental
Matr. UFPR 109711

09/02/2009
Cópia Fiel do Original

AGRADECIMENTOS

À Deus por mais uma realização em minha vida;

Ao Felipe pelo incentivo, companheirismo, carinho e amor;

Aos meus pais pela dedicação e apoio financeiro e emocional;

Ao meu irmão Rafael que sempre me apoiou;

Ao Professor Sandro pela orientação, ensinamento e pela confiança em meu trabalho;

Aos amigos Mariane, Franciele, Carol, Judith, Priscila, Michael, Clarissa, Jonas, Tatiana, Carla, Luiz, que tornaram mais agradáveis e divertidas as horas de trabalho na “salinha” e pelo amizade sincera que criamos nesses bons momentos;

À Cristiane e a Maria Carol pelos ensinamentos e pela paciência no Labeam, e a todo pessoal que sempre estava por lá: Mônica, Eduardo, Sérgio;

À Eliciane, pela ajuda e pelo ensinamento nas análises granulométricas realizadas no Lamir;

Ao Instituto Oceanográfico da USP e ao Professor César de Castro Martins pela realização das análises de esteróides;

Ao Laboratório de Inventário Florestal pela realização das análises de carbono orgânico, principalmente ao Professor Carlos Roberto Sanquetta;

À Professora Maria Cristina B. Braga;

A todos aqueles que não foram citados, mas que com a mesma importância contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a composição de sedimentos da Bacia do Rio Barigüi, situado na região metropolitana de Curitiba, sul do Brasil. Este rio atravessa, além de Curitiba, vários municípios vizinhos. Nos últimos anos, devido ao crescimento e à ocupação desordenada ao longo do rio, além da falta de serviço de saneamento, a Bacia sofre com o lançamento de grande quantidade de esgoto doméstico sem tratamento. Programas atuais de monitoramento de bacias usam parâmetros físico-químicos tradicionais e geralmente as análises são apenas realizadas em amostras de água. Neste trabalho avaliou-se a composição do sedimento a partir da composição granulométrica, dos teores de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e metais como o zinco, chumbo, cromo, níquel e cádmio. Os sedimentos mostraram alta porcentagem de fósforo e nitrogênio. Também a razão C:N:P excedem as razões de Redfield, isso pode ser possível devido a grande contribuição de esgoto no rio. A presença de metais também é alta, porém o cádmio não foi encontrado. Mas os outros metais estão em maiores concentrações e possivelmente a presença destes é devido ao esgoto industrial e doméstico. Foi analisada também a presença de esteróis fecais. Oito compostos foram analisados, entre esteróis e cetonas. O coprostanol é um biomarcador, presente em grande quantidade em fezes humanas. Ele é encontrado próximo a fontes de poluição e pode ser associado à contaminação através de esgoto doméstico. Os resultados mostraram altas concentrações de coprostanol, variando de $0.25 \mu g^{-1}$ a $196 \mu g^{-1}$. A razão entre epicoprostanol e coprostanol, esteve abaixo de 0.20 para todas as estações, indicando que o esgoto lançado no rio não sofreu tratamento anterior. A contaminação por esgoto sem tratamento também foi confirmada pelas relações entre formas dos isômeros de esteróis e cetonas $5 \beta / (5 \alpha + 5 \beta)$.

Palavras-chave: Sedimento. Rio Barigüi. Esteróis Fecais.

ABSTRACT

In this work we investigated the composition of sediments of the the Barigui River watershed, located in the metropolitan region of Curitiba, southern Brazil, passing through several neighboring counties. In recent years, due to growth and disorderly occupation along the river, in addition to lack of sanitation, the Basin suffered a very large inflow of untreated domestic sewage. Current programs to monitor the watershed use traditional physical-chemical parameters and generally the analysis is performed only with water samples. In this work we investigated the composition of sediments following granulometric composition, organic carbon content, nitrogen, phosphorus and metals such as zinc, lead, chrome, nickel and cadmium. The sediments showed high percentage of phosphorus and nitrogen. Also the elemental organic C:N:P exceed the Redfield ratios, possible because the large amount of sewage input into river. The presence of metals is also high, however the metal cadmium has not been found. But the other metals are in greater concentrations and possibly the presence of these metals is given by industrial and domestic sewage. Also, the presence of fecal sterols was analyzed. Eight compounds were analyzed, among sterols and ketones. Coprostanol is a biomarker, containing a large amount in human feces. It is found near sources of pollution and can be associated with contamination by domestic sewage. The results showed high concentrations of coprostanol, ranging from 0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ to 196 $\mu\text{g g}^{-1}$. The ratio of epicoprostanol and coprostanol, was below 0.20 at most stations, indicating that the sewage discharged into the river does not undergo prior treatment. Contamination by untreated sewage was also confirmed by ratios of isomeric forms of sterols and ketones $5 / (5 + 5)$.

Keywords: Sediments. Barigüi River. Faecal Sterols

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - NOMENCLATURA OFICIAL E USUAL DOS PRINCIPAIS ESTERÓIS..... | 22 |
| TABELA 2 – DESCRIÇÃO DOS ESTERÓIS PARA IDENTIFICAÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS FONTES | 23 |
| TABELA 3 – VALORES DE COPROSTANOL EM DIFERENTES REGIÕES DO MUNDO | 27 |
| TABELA 4 – ESTAÇÕES AMOSTRAIS..... | 34 |
| TABELA 5 – ABERTURA DA MALHA DAS PENEIRAS | 37 |
| TABELA 6 – ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH | 38 |
| TABELA 7 - CONCENTRAÇÕES DE CARBONO ORGÂNICO, NITROGÊNIO E FÓSFORO E RAZÕES MOLARES ENTRE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO | 46 |
| TABELA 8 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS QUÍMICOS E GRANULOMÉTRICOS DOS SEDIMENTOS AMOSTRADOS | 49 |
| TABELA 9 – METAIS EM SEDIMENTO | 49 |
| TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES (MG G ⁻¹ , PESO SECO) DE ESTERÓIS NOS SEDIMENTO | 53 |
| TABELA 11 - PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO POR ESGOTO UTILIZANDO ESTERÓIS. | 56 |
| TABELA 12 – VALORES DAS RELAÇÕES BASEADAS NAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS PARA CONFIRMAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO FECAL | 57 |
| TABELA 13 – SÍNTESE DA CONTAMINAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS..... | 59 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTERÓIS | 22 |
| FIGURA 2 – TRANSFORMAÇÕES DO COLESTEROL..... | 24 |
| FIGURA 3 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI NO ESTADO DO PARANÁ | 29 |
| FIGURA 4 – USO DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGUI | 31 |
| FIGURA 5 – PONTOS DE LANÇAMENTO DE ESGOTO <i>IN NATURA</i> NA BACIA DO RIO BARIGÜI..... | 33 |
| FIGURA 6 – LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS | 35 |
| FIGURA 7 – DRAGA EKMAN..... | 36 |
| FIGURA 8 – QUARTEADOR TIPO JONES..... | 37 |
| FIGURA 9 – CONJUNTO DE PENEIRAS | 38 |
| FIGURA 10 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA EQUAÇÃO DA RETA | 41 |
| FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO EM SEDIMENTO | 42 |
| FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO DA FASE LIPÍDICA. | 44 |
| FIGURA 13 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DO RIO BARIGUI | 45 |
| FIGURA 14 – CORRELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CARBONO ORGÂNICO E AS PARTÍCULAS NAS AMOSTRAS COLETADAS DE SEDIMENTO..... | 47 |
| FIGURA 15 – CORRELAÇÕES ENTRE METAIS E CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM SEDIMENTO | 52 |
| FIGURA 16 – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO..... | 55 |
| FIGURA 17 – COMPARAÇÃO DA RAZÃO ENTRE ESTANÓIS E ESTANONAS..... | 57 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|------------|---|
| CCME | – Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente |
| CIC | – Cidade Industrial de Curitiba |
| CONAMA | – Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| cop | – Coprostanol |
| COT | – Carbono Orgânico Total |
| DBO | – Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DQO | – Demanda Química de Oxigênio |
| e-cop | – Epicoprostanol |
| EPA | – Environmental Protection Agency |
| Labeam | – Laboratório de Engenharia Ambiental |
| Lamir | – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas |
| LIF | – Laboratório de Inventário Florestal |
| nm | – nanômetro |
| OD | – Oxigênio Dissolvido |
| OLs-totais | – Concentração dos Esteróis Totais |
| pH | – Potencial Hidrogeniônico |
| PI | – Fósforo Inorgânico |
| PO | – Fósforo Orgânico |
| PT | – Fósforo Total |
| Senai | – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial |
| SURHEMA | – Superintendência dos Recursos Hídricos e do Meio Ambiente do Estado do Paraná |
| USP | - Universidade de São Paulo |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO | 5 |
| LISTA DE TABELAS | 7 |
| LISTA DE SIGLAS | 9 |
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVOS | 13 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA | 14 |
| 3.1 O PAPEL DO SEDIMENTO NO AMBIENTE AQUÁTICO..... | 14 |
| 3.2 NUTRIENTES..... | 16 |
| 3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE SEDIMENTO..... | 19 |
| 3.4 BIOMARCADORES DE POLUIÇÃO POR ESGOTO DOMÉSTICO..... | 20 |
| 4 ÁREA DE ESTUDO | 28 |
| 4.1 LOCALIZAÇÃO..... | 28 |
| 4.2 CLIMA..... | 28 |
| 4.3 FISIOGRAFIA..... | 29 |
| 4.4 RELEVO..... | 30 |
| 4.5 VEGETAÇÃO E USO DO SOLO..... | 30 |
| 5 METODOLOGIA | 34 |
| 5.1 ESTAÇÕES AMOSTRAIS..... | 34 |
| 5.2 PROCEDIMENTO DE CAMPO..... | 35 |
| 5.3 ANÁLISES..... | 36 |
| 5.3.1 <i>Granulometria</i> | 36 |
| 5.3.2 <i>Análises físico-químicas</i> | 39 |
| 5.3.2.1 Carbono..... | 39 |
| 5.3.2.2 Nitrogênio..... | 39 |
| 5.3.2.3 Fósforo..... | 40 |
| 5.3.2.4 Metais..... | 42 |
| 5.3.3 <i>Análise da fase lipídica</i> | 43 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 45 |
| 6.1 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA E BIOGÊNICA DO SEDIMENTO..... | 45 |
| 6.2 METAIS..... | 49 |
| 6.3 ESTERÓIS E CETONAS..... | 52 |
| 7 CONCLUSÃO | 61 |
| 8 RECOMENDAÇÕES | 62 |
| REFERÊNCIAS | 63 |
| APÊNDICE 1 – ESTAÇÕES AMOSTRAIS | 70 |
| APÊNDICE 2 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 01 | 74 |
| APÊNDICE 3 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 02 | 75 |
| APÊNDICE 4 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 03 | 76 |
| APÊNDICE 5 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 04 | 77 |
| APÊNDICE 6 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 05 | 78 |
| APÊNDICE 7 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 06 | 79 |
| APÊNDICE 8 – CROMATOGRAMAS | 80 |
| APÊNDICE 9 – ARTIGOS PUBLICADOS | 84 |

1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e o desenvolvimento socioeconômico são acompanhados por aumentos na demanda por água, cuja quantidade e qualidade são de fundamental importância para a saúde e desenvolvimento de qualquer comunidade. O crescimento populacional, que muitas vezes, ocorre de forma desordenada, aliado à ocupação humana ao longo das bacias de drenagem, pode alterar profundamente a qualidade de corpos hídricos (PETRUCIO e FARIA, 1998).

Os sedimentos desempenham um papel importante com relação ao destino de xenobióticos (compostos químicos estranhos à biota) em ambientes aquáticos, pois refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais (COTTA, *et al.*, 2006). Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular metais, mas também, por serem reconhecidos como transportadores de compostos poluentes, já que tal compartimento ambiental pode, também, liberar espécies contaminantes (LIMA, *et al.*, 2001; JESUS, *et al.*, 2004). Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox, ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água, tendo como consequência alterações na qualidade da mesma e a bioacumulação através da transferência na cadeia trófica (JESUS, *et al.*, 2004; FROEHNER e MARTINS, 2007)

Sabe-se que as maiores fontes de matéria orgânica são provenientes de plantas terrestres e aquáticas, cada uma tendo razões entre carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) distintas. Alterações nestas razões estequiométricas podem representar contaminações por esgotos domésticos, por exemplo. As alterações nas concentrações de fósforo e nitrogênio, principalmente a razão estequiométrica destes nutrientes são circunstâncias para alterações nos ciclos biogeoquímicos do sistema aquático (PETRUCIO e FARIA, 1998).

Os esgotos domésticos lançados indiscriminadamente, com ou sem tratamento prévio, em ambientes aquáticos, afetam profundamente a qualidade da água, provocando drásticas alterações nesses ambientes. Estas alterações se dão na quantidade de oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, mudanças no pH e aumento da concentração de nitrogênio e fósforo. Estas alterações na qualidade da água refletem, também, nas condições ideais para a sobrevivência de organismos.

O Rio Barigüi, que atravessa a cidade de Curitiba e alguns municípios da Região Metropolitana, é um exemplo de degradação dos recursos hídricos situados em regiões com variadas atividades econômicas e com alta densidade populacional. Sua maior fonte de poluição é a doméstica, no entanto a poluição industrial também contribui para a degradação, pois o rio atravessa a Cidade Industrial de Curitiba (CIC), onde estão localizadas várias indústrias que descartam efluentes líquidos em rios e córregos. Dos vários compostos encontrados nos efluentes domésticos e industriais, os compostos orgânicos pouco solúveis e insolúveis têm como destino final os sedimentos. A presença destes compostos químicos no sedimento é reflexo das alterações na coluna d'água e na composição biogênica dos sedimentos (SILVA e TOLEDO, 1997).

A detecção de poluição por esgoto em ambientes aquáticos normalmente é realizada por indicadores microbiológicos como os coliformes fecais. Porém as bactérias analisadas nestes ensaios apresentam baixo tempo de vida e pouca resistência à variação de temperatura (MARTINS, 2007). Assim, se faz necessário a utilização de outros indicadores químicos ou biológicos, menos susceptíveis a tais mudanças ambientais do que as bactérias geralmente utilizadas para se constatar a contaminação por esgoto doméstico (VENKATESAN e KAPLAN, 1990).

A presença de esgotos, especialmente domésticos, pode ser avaliada através da investigação de compostos específicos presentes naturalmente neste meio, conhecidos como indicadores. A classe dos esteróis, especificamente, é um exemplo de compostos dessa natureza. Os esteróis são compostos encontrados em altas concentrações nas fezes humanas, daí sua aplicação como indicador da presença de esgoto doméstico (PRATT, 2005). Segundo Braun (2006), o uso de indicadores de contaminação fecal é particularmente aplicável a regiões próximas a grandes centros populacionais e industriais, podendo assim ser utilizado na Bacia do Rio Barigüi, a qual é objeto deste estudo.

2 OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo incluir no diagnóstico ambiental do Rio Barigüi parâmetros avaliados a partir de amostras de sedimentos, que, até então não tinham sido utilizados na avaliação desse rio. Assim, realizou-se uma avaliação de amostras de sedimentos a partir da composição granulométrica, dos teores de carbono orgânico, nitrogênio e fósforo, além da avaliação da presença de compostos orgânicos encontrados nas fezes humanas, que são frequentemente utilizados como biomarcadores de poluição por esgotos domésticos. Deste modo os objetivos específicos foram:

- a) avaliar a composição de sedimentos superficiais quanto à concentração de fósforo orgânico, inorgânico e total, nitrogênio, carbono orgânico total (COT);
- b) avaliar as possíveis correlações entre os parâmetros analisados, tais como carbono orgânico total e granulometria;
- c) avaliar as razões estequiométricas C:N:P (alterações nas razões podem ser advindas de aporte de esgotos domésticos no corpo d'água);
- d) analisar os metais: zinco, chumbo, cromo, níquel e cádmio;
- e) avaliar a composição lipídica do sedimento a fim de se determinar a presença de compostos esteróis os quais são amplamente utilizados como biomarcadores de poluição fecal;
- f) avaliar, por meio das razões das concentrações dos diversos esteróis, o grau de poluição por esgotos domésticos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O PAPEL DO SEDIMENTO NO AMBIENTE AQUÁTICO

O desenvolvimento de uma nação passa por transformações em todos os setores, expandindo as cidades e levando a criação de novos bairros, num crescimento desordenado e veloz. Com o crescimento desordenado, a falta de infra-estrutura fica evidente, como a deficiência no abastecimento de água potável e a falta de tratamento de esgoto, o qual tem como destino mais provável, os corpos-hídricos.

O homem tem usado a água não apenas para suprir suas necessidades metabólicas, mas também para a irrigação, geração de energia elétrica, navegação, preservação da flora e fauna, aquicultura e recreação. Em contradição a esses usos, o que se devolve aos mananciais é uma grande carga de esgotos sem tratamento prévio, comprometendo a qualidade da água, fazendo-se necessário uma avaliação e monitoramento constante dos corpos aquáticos, a fim de conservá-los. Esta avaliação e monitoramento da água devem ser feitos em conjunto à avaliação da qualidade ambiental do sedimento, pois vários contaminantes encontrados apenas em concentrações traços da coluna d'água podem ser acumulados no sedimento; o sedimento serve como reservatório e fonte de agentes tóxicos para a coluna d'água; o sedimento concentra contaminantes por mais tempo, enquanto que na coluna d'água as concentrações são mais variáveis; os contaminantes do sedimento em adição aos da coluna d'água afetam os organismos bentônicos e outros organismos associados a este compartimento; além do mesmo ser uma parte funcional do ambiente aquático, fornecendo habitat e alimento para a biota aquática (CHAPMAN, 1989).

A carga poluidora despejada nos mananciais, através de esgotos domésticos e industriais irá se concentrar principalmente nos sedimentos desses ambientes aquáticos devido a sua função no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes (SILVÉRIO, 2003).

O sedimento define-se como todo material não consolidado, constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante dos processos de intemperismo e erosão (MOREIRA e BOAVENTURA, 2003).

Os sedimentos são constituídos por três componentes principais: matéria orgânica em vários estados de decomposição, partículas minerais, incluindo argilas, carbonatos e

silicatos não argilosos, e uma componente inorgânica de origem biogênica, como certas formas de carbonato de cálcio (WETZEL, 1983).

O sedimento de ambientes aquáticos é formado por duas camadas: a recente ou biológica e a permanente. A primeira compreende a parte do sedimento que está em contato com a coluna d'água. São características mais importantes dessa camada o alto teor de matéria orgânica, maior densidade de organismos bentônicos e a grande atividade microbiana. A camada permanente está localizada abaixo da camada recente, e possui como característica o baixo teor de matéria orgânica, fazendo com que poucos organismos desenvolvam-se nesta região (ESTEVES, 1988).

Segundo Esteves (1988), o sedimento pode ser considerado o compartimento resultante da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático. Do ponto de vista da ciclagem de matéria e fluxo de energia, o sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais. Nele ocorrem processos biológicos, físicos e químicos, que influenciam o metabolismo de todo o sistema. Além disso, o sedimento é importante na avaliação da intensidade e formas de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos.

Os sedimentos transportam e são fontes potenciais de contaminantes no sistema aquático. Portanto a análise de poluentes em sedimentos é uma ferramenta muito importante para o estudo da poluição de origem antropogênica da água (PEREIRA *et al.*, 2006).

A capacidade do sedimento em acumular compostos faz deste compartimento um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos continentais (ESTEVES, 1988). Os compostos indicadores de contaminação ambiental encontrados no sedimento podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Após atingirem os sedimentos, os contaminantes podem ser alterados por diversos processos químicos, físicos e biológicos, que podem aumentar ou diminuir o seu poder tóxico, ou ainda ocasionar a sua liberação ou deposição, fazendo com que os sedimentos tornem-se não só um depósito, mas também uma fonte crônica e não pontual de contaminantes para as comunidades aquáticas (BURTON, 1992).

Segundo Abessa *et al.* (2006), um sedimento poluído, normalmente, contém uma mistura de vários contaminantes, que podem interagir entre si de maneira antagônica ou aditiva produzindo efeitos conhecidos e desconhecidos sobre o ecossistema.

A pequena profundidade, e, portanto, reduzida coluna d'água de alguns ambientes aquáticos, como lagoas, potencializa ainda mais o papel do sedimento. O sedimento é o compartimento que possui a maior concentração de nutrientes, possuindo a capacidade

de estocar os mesmos, assim como estocar contaminantes orgânicos e inorgânicos (PETRUCIO e FARIA, 1998).

3.2 NUTRIENTES

Tradicionalmente, em química aquática, o termo nutriente tem sido empregado para designar os elementos fósforo, nitrogênio e silício, mas um número muito maior de elementos é considerado como nutrientes. Apenas uma quantidade relativamente pequena destes nutrientes na forma de agregados são depositados nos sedimentos (ZWIRTES, 2003).

As principais fontes de nutrientes para lagos, rios e reservatórios são: esgotos domésticos e industriais; fezes de animais, como bois, aves, porcos, entre outros; fertilizantes agrícolas; ração para peixes; e decomposição da matéria orgânica.

Segundo Petrucio e Faria (1998), maior atenção tem sido dada à estequiometria do carbono, nitrogênio e do fósforo nos corpos d'água, pois suas concentrações e as razões entre esses elementos exercem papel fundamental na produtividade primária, determinando a composição e a taxa de crescimento da comunidade fitoplanctônica desses ambientes.

Datta (1999), afirma que com o decréscimo no valor de carbono orgânico total (COT), a relação COT/N apresenta um decréscimo, o qual pode ser devido à completa degradação da matéria orgânica. Baixos valores de COT associado com baixos valores de NT significam menos acumulação da matéria orgânica no sedimento.

O fósforo é muito importante nos sistemas biológicos devido a sua participação em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos.

O fósforo é considerado o principal nutriente que limita a produção primária. Devido a isso seu controle é um dos fatores mais importantes na recuperação de rios e lagos eutrofizados. Este nutriente tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos, como reflexo dos problemas surgidos nas últimas décadas, em função das cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais que atingem diretamente lagos e reservatórios, causando a aceleração do processo de eutrofização. Este processo é definido como a fertilização de águas naturais, quando teores de fósforo, superiores a 0,01 ppm, e de nitrogênio, superiores a 0,1 ppm, na água, passam a estimular o crescimento excessivo de algas em lagos e reservatórios, resultando na queda do teor de oxigênio dissolvido, no aumento da taxa de decomposição e, conseqüentemente, na perda da qualidade da água (SILVA e TOLEDO, 1997).

Segundo Esteves (1988), toda forma de fósforo presente em corpos d'água, seja na forma iônica ou complexada, encontra-se na forma de fosfato. A origem deste fosfato pode ser natural ou antropogênica.

São fontes naturais de fósforo o intemperismo das rochas da bacia de drenagem, material particulado presente na atmosfera que atinge a superfície através das chuvas, a lixiviação dos solos pelas águas das chuvas, decomposição de organismos de origem alóctone, entre outras (MARINS, *et al.* 2006). Já o fósforo de origem antrópica encontra-se principalmente nas formas inorgânicas, devido à emissão de esgotos domésticos e industriais, que podem conter polifosfatos presentes nos produtos de limpeza e ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados dos efluentes não tratados, fertilizantes agrícolas e material particulado contido na atmosfera em função de poluentes industriais (OSÓRIO e OLIVEIRA, 2001).

Ao serem transportados ao longo dos rios, os materiais fosfatados podem permanecer na coluna d'água ou serem depositados nos sedimentos, sob diferentes formas.

Fatores físicos, químicos e físico-químicos podem interferir na precipitação dos íons fosfato no ambiente aquático como: concentração dos íons ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos e carbonatos, pH e potencial de oxi-redução. Também a argila, fração constituinte do mineral secundário, apresenta grande capacidade de adsorção de fosfato. Esta adsorção é maior em pH ácido ou levemente ácido, pois não há a concorrência com os íons OH^- , que aumentam em concentração com a elevação do pH. As argilas advindas das bacias de drenagem, ao atingirem os corpos d'água, podem precipitar grandes quantidades de fosfato, reduzindo a concentração deste íon na coluna d'água (WETZEL, 1983; ODUM, 1988).

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos, devido a sua participação na formação de proteínas, um dos componentes básicos da biomassa. Se este nutriente estiver presente em baixas concentrações, pode se tornar um fator limitante na produção primária dos ecossistemas aquáticos (ESTEVES, 1988).

São diversas as fontes de nitrogênio nas águas naturais (WETZEL, 1983; ESTEVES, 1988; FURTADO e PETRUCIO, 1998). Os esgotos sanitários constituem em geral a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas e nitrogênio amoniacal advindo da hidrólise sofrida pela uréia. Alguns efluentes industriais também concorrem para as descargas de nitrogênio orgânico e amoniacal nas águas, como algumas indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, de

conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes. A atmosfera é outra fonte importante devido a diversos mecanismos: fixação biológica desempenhada por bactérias e algas, que incorporam o nitrogênio atmosférico em seus tecidos, contribuindo para a presença de nitrogênio orgânico nas águas; a fixação química, reação que depende da presença de luz, concorre para as presenças de amônia e nitratos nas águas; as lavagens da atmosfera poluída pelas águas pluviais concorrem para as presenças de partículas contendo nitrogênio orgânico, bem como para a dissolução de amônia e nitratos. Nas áreas agrícolas, o escoamento das águas pluviais pelos solos fertilizados também contribui para a presença de diversas formas de nitrogênio. Também nas áreas urbanas, as drenagens de águas pluviais associadas às deficiências do sistema de limpeza pública, constituem fonte difusa de difícil caracterização.

Segundo Wetzel (1983), o nitrogênio está presente nos ecossistemas aquáticos sob as seguintes formas: nitrato, nitrito, amônia, íon amônio, óxido nitroso, nitrogênio molecular, nitrogênio orgânico dissolvido, nitrogênio orgânico particulado, entre outros.

O ciclo do nitrogênio é constituído por algumas etapas (EPA, 1999; ESTEVES, 1998; ODUM, 1988). Na primeira etapa o nitrogênio molecular (N_2) não é utilizável pela maioria dos seres vivos. Sua utilização pelos organismos ocorre graças à atividade dos microorganismos fixadores, como as algas azuis e algumas bactérias que transformam este tipo de nitrogênio em amônia. Já no processo de nitrificação outras bactérias como as *Nitrosomonas* e as *Nitrobacter*, transformam a amônia em nitritos e nitratos. Essas três substâncias são utilizadas pelos vegetais para a elaboração de compostos orgânicos nitrogenados que serão aproveitados pelos animais. A última etapa do ciclo é a desnitrificação, realizada por certas espécies de bactérias que devolvem o N_2 para a atmosfera.

As alterações nas concentrações de fósforo e nitrogênio e principalmente a razão estequiométrica destes é uma circunstância para alterações nos ciclos químicos e biológicos do sistema aquático (PETRUCIO e FARIA, 1998).

O carbono presente na água pode ser encontrado em duas formas principais, de carbono orgânico e carbono inorgânico. O carbono orgânico total se compõe de duas frações, a dissolvida e a particulada. O carbono particulado é composto de material orgânico parcialmente degradado e resistente à degradação bacteriana e de alguma matéria viva microscópica. A fração dissolvida é composta de substâncias húmicas e outros compostos de carbono.

Os compostos de carbono chegam aos ambientes aquáticos através de descarga de dejetos domésticos e industriais, e pela decomposição de matéria orgânica vegetal.

O carbono inorgânico total é a forma de carbono mais importante do ponto de vista de nutrição dos vegetais, e no sistema tampão da água. Nesta fração o carbono encontra-se nas formas de dióxido de carbono, carbonatos, bicarbonatos e ácido carbônico (ESTEVES, 1988).

A razão C:N (carbono:nitrogênio) é determinada a partir de análise elementar e é uma ferramenta bastante utilizada para determinação da origem da matéria orgânica para o meio e dos processos diagenéticos sofridos por ela. Plantas e organismos liberam, através da degradação de seus tecidos, tanto carbono quanto nitrogênio, constituintes das estruturas de suas proteínas. A entrada de material orgânico por esgoto doméstico fornece quantidades relativamente maiores de carbono do que o aporte derivado de plantas. Assim, a razão C:N pode servir como reforço para o uso de esteróis como indicadores de poluição antrópica (LOURENÇO, 2003).

3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE SEDIMENTOS

O termo granulometria significa medida de tamanho dos grãos. A análise que nos permite estabelecer uma expressão quantitativa da distribuição granulométrica desses grãos que formam diversos materiais, minerais ou não, é conhecida como análise granulométrica afirma Suguio (1973). Segundo Suguio (1973) as finalidades das análises granulométricas são, entre outras:

- Caracterizar e classificar os sedimentos com o mínimo de subjetividade;
- Correlacionar sedimentos de diferentes áreas;
- Prever o possível modo de transporte e deposição dos sedimentos;
- Preparar os sedimentos para outros tipos de estudos, tais como minerais pesados, textura superficial dos grãos, estudo de argilo-minerais, etc.

As partículas sedimentares apresentam dimensões com grande variabilidade. Considera-se, em geral, que os sedimentos são fundamentalmente constituídos por 4 classes texturais com propriedades físicas relativamente distintas: cascalho, areia, silte e argila (DIAS, 2004).

Já Zwirtes (2003), afirma que a caracterização granulométrica assume um papel importante quando é observado que certos tipos de compostos orgânicos são encontrados preferencialmente adsorvidos em determinadas espécies minerais. A areia pode ser considerada como um mineral de comportamento químico inerte ou que adsorve quantidades insignificantes de matéria orgânica. A argila e o silte, no entanto, comportam-se de maneira oposta, apresentando forte correlação com o material orgânico. Zwirtes

(2003), estudando sedimentos superficiais verificou que o aumento do percentual de areia presente em cada amostra é inversamente proporcional ao teor de carbono orgânico. Portanto, um maior teor de carbono orgânico está associado às partículas de granulações menores como silte e argila. Tendência semelhante também foi observada para o fósforo, ou seja, granulações menores como silte e argila detêm maiores concentrações de P.

A troca de íons do sedimento com a coluna de água enriquece o sedimento na fração argila (2 – 4 µm). Nesta fração, os poluentes se agregam com maior facilidade por existir uma maior área superficial e existirem diferentes grupos argilominerais com capacidades de troca iônica distintas. Portanto, amostras de sedimento podem ser úteis como guias para a avaliação do perfil da poluição de um corpo da água. Amostragem e análise de sedimento de rios e riachos tem provado ser uma ferramenta muito útil nos estudos de poluição (PEREIRA *et al.*, 2006).

Petrucio e Faria (1998), demonstraram a existência de uma relação entre a variação do teor de carbono orgânico total e o percentual de argila e silte em amostras de sedimento de lagoas. Esta relação é também observada por Furtado e Petrucio (1998), que afirmam haver nos sedimentos arenosos reduzida concentração de carbono orgânico, nitrogênio total e fósforo disponível.

3.4 BIOINDICADORES DE POLUIÇÃO POR ESGOTO DOMÉSTICO

A poluição causada por esgoto doméstico é basicamente determinada pela presença na água de coliformes fecais, principalmente *Escherichia coli* e o grupo dos esterococos. Entretanto esses organismos não sobrevivem muito tempo em ambiente aquático e possuem pouca resistência a mudanças de temperatura. Diante desse cenário surgem os métodos baseados em traçadores específicos. Esses métodos podem ser divididos em traçadores ativos e passivos. Por traçadores ativos entendem-se substâncias adicionadas intencionalmente ao esgoto, como exemplo tem-se: substâncias radioativas e corantes. Já os traçadores passivos são substâncias naturalmente encontradas nos efluentes, tais como as bactérias do grupo coliforme, a amônia e a matéria orgânica biodegradável (SHERWIN *et al.*, 1993).

Entre os traçadores passivos, encontram-se determinadas moléculas orgânicas cujas estruturas podem ser relacionadas às origens específicas. Esses compostos são denominados marcadores moleculares. Na área da poluição ambiental são considerados marcadores moleculares antropogênicos que são compostos introduzidos no meio ambiente pelo homem (TAKADA e EGANHOUSE, 1998). Entre os traçadores de esgoto

provenientes de atividades humanas estão os esteróis e os hidrocarbonetos. Porém, estudos têm apontado também a aminopropanona e a cafeína como traçadores (CHEN *et al.*, 2002; FITZSIMONS *et al.*, 1995).

A cafeína é uma das substâncias mais consumidas no mundo, podendo ser encontrada em alimentos, bebidas, condimentos, tabaco e medicação. Vários estudos têm mostrado que uma grande porcentagem desta substância é eliminada através da urina. Portanto, sua presença em ambientes aquáticos é um indicativo da presença de esgoto doméstico (CHEN *et al.*, 2002).

O estudo dos esteróis tem sido um dos domínios mais investigado pela biogeoquímica orgânica, devido à importância biológica e complexidade química destas substâncias (ISOBE *et al.*, 2002).

A determinação de esteróis fecais tem sido proposta como uma avaliação alternativa da poluição ambiental de origem fecal. Esteróis e seus derivados são biosintetizados em uma grande variedade estrutural, apresentam um esqueleto carbônico básico constituído de 17 a 29 átomos de carbono, podendo apresentar grupos metílicos em especial nos carbonos 10 e 13. Sua classificação é baseada principalmente pela presença de diferentes grupos funcionais em sua estrutura (Figura 1) (LOURENÇO, 2003).

Segundo Pratt (2005), os esteróis podem ser usados para examinar (a) o histórico de contribuições por esgoto em um corpo aquático e (b) a distribuição, o transporte do esgoto no ambiente, além da idade do efluente. A nomenclatura oficial e usual dos principais esteróis está apresentada na Tabela 1.

Esses esteróis são considerados a “impressão digital” do poluente, afirma Pratt (2005), devido à distribuição dos mesmos em fezes humanas, e conseqüentemente por sua fonte específica ser causada por uma combinação da capacidade do animal em sintetizar seu próprio esterol e pela presença da microbiota intestinal no trato digestivo (LEEMING e NICHOLS, 1996).

Alguns esteróis encontrados nos sedimentos podem ter sua origem de fontes naturais, podendo citar o dinosterol, colesterol, campesterol, β -sitosterol, β -sitostanol, colestanol, estigmasterol, entre outros. São também encontrados, além desses naturais, o coprostanol e o epicoprostanol, sendo denominados esteróis fecais (BRAUN, 2006) (Tabela 2).

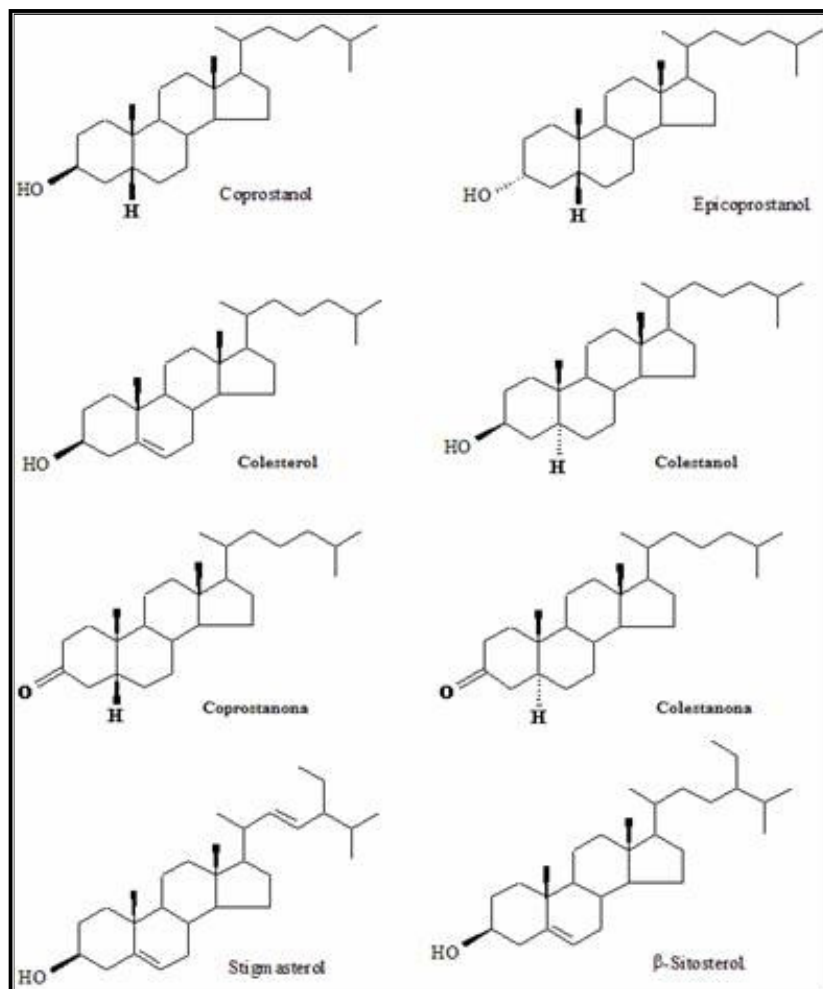


FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTERÓIS

TABELA 1 - NOMENCLATURA OFICIAL E USUAL DOS PRINCIPAIS ESTERÓIS

| Número de Átomos | Nome Usual | Nome Oficial |
|------------------|----------------|--|
| C ₂₇ | Coprostanol | 5 β -colestan-3 β -ol |
| C ₂₇ | Epicoprostanol | 5 β -colestan-3 α -ol |
| C ₂₇ | Coprostanona | 5 β -colestan-3-ona |
| C ₂₇ | Colesterol | colest-5-em-3 β -ol |
| C ₂₇ | Colestanol | 5 α -colestan-3 β -ol |
| C ₂₇ | Colestanona | 5 α -colestan-3-ona |
| C ₂₈ | Campesterol | 24-metilcolest-5-em-3 β -ol |
| C ₂₉ | Estigmasterol | 24-etilcolest-5,22(E)-dien-3 β -ol |
| C ₂₉ | -sitosterol | 24-etilcolest-5-en-3 β -ol |
| C ₃₀ | Dinosterol | 4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol |

Coprostanol e epicoprostanol são os esteróis mais citados em estudos de determinação do impacto dos esgotos, pois não são naturais dos sedimentos (MARTINS, 2001).

O coprostanol é o esterol fecal predominante em fezes humanas, pois constitui aproximadamente 60% do total de esteróis; o colesterol varia de 1,4 a 65 % (WALKER, 1995). A coprostanona aparece com uma participação minoritária (< 6%) (GRIMALT *et al.*, 1990).

TABELA 2 – DESCRIÇÃO DOS ESTERÓIS PARA IDENTIFICAÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS FONTES

| Nome usual | Descrição |
|----------------|---|
| Coprostanol | Biomarcador fecal; quantidade relativa indica contaminação fecal recente |
| Epicoprostanol | Presente em lodo de esgoto; quantidade relativa de coprostanol sugere contaminação fecal antiga |
| Colesterol | Esterol mais onipresente; abundante no fito e no zooplâncton |
| Colestanol | Redução química do colesterol; |
| Campesterol | Origem terrestre, tipicamente de plantas superiores |
| Estigmasterol | Usualmente usado como esterol terrestre; plantas superiores |
| -sitosterol | Usualmente usado como esterol terrestre; plantas superiores |
| Dinosterol | Derivado de dinoflagelados |

FONTE: Adaptado de PRATT, 2005

O coprostanol é um esterol de origem fecal, formado pela hidrogenação (redução) bacteriana do colesterol no intestino de animais superiores (CHOI *et al.*, 1996; CARREIRA *et al.*, 2001; GILLI *et al.*, 2006).

Este esterol é hidrofóbico e associa-se com material particulado presente no esgoto e na coluna d'água, sendo assim facilmente incorporado em sedimentos de fundo onde pode ser preservado por muito tempo (450 dias a 15° C) sob condição anaeróbia (ISOBE *et al.*, 2002). Em temperatura ambiente o coprostanol é um sólido branco cristalino com ponto de fusão de 101° C (TAKADA e EGANHOUSE, 1998).

As concentrações de coprostanol em esgoto *in natura* variam de 62 a 2781 µg.L⁻¹, tendendo a diminuir com a distância da fonte (TAKADA e EGANHOUSE, 1998). As concentrações no efluente primário estão entre 29 e 750 µg.L⁻¹, que é comparável ao esgoto *in natura*, sendo que após o tratamento secundário cerca de 94% do coprostanol é removido. Devido à hidrofobicidade do coprostanol, este é absorvido pelas partículas do

esgoto durante os processos de tratamento. Conseqüentemente, o coprostanol é encontrado no lodo dos efluentes em concentrações elevadas, realçando o seu valor como marcador molecular de esgoto (TAKADA e EGANHOUSE, 1998).

Em média, o homem excreta de 0,2 g a 1 g de coprostanol por dia per capita (WALKER *et al.*, 1982), com uma concentração média de 4,1 a 21,3 mg.g⁻¹ (TAKADA e EGANHOUSE, 1998). Entretanto, o coprostanol também pode ter outras fontes além das excretas humanas, o que faz com que possa ser encontrado em regiões onde não haja fonte conhecida de esgoto. Existem duas possíveis fontes de coprostanol onde há ausência de esgoto: redução do colesterol *in situ* (Figura 2) e fezes de mamíferos marinhos e terrestres (VENKATESAN e SANTIAGO, 1989; GRIMALT *et al.*, 1990).

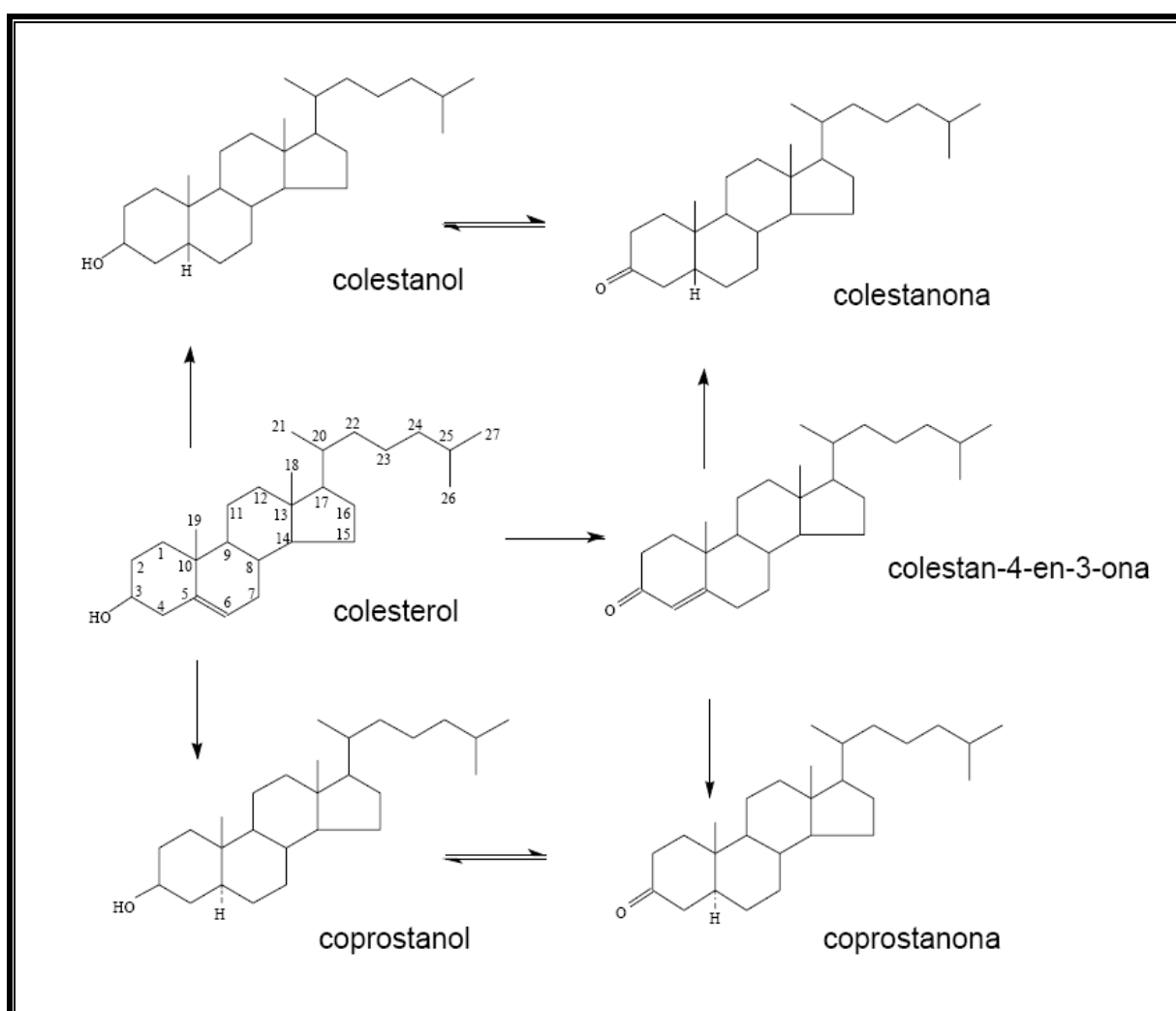


FIGURA 2 – TRANSFORMAÇÕES DO COLESTEROL

Segundo Maldonado *et al.* (2000), Leeming e Nichols (1996), o coprostanol tem sido amplamente usado como um indicador fecal no ambiente aquático devido a sua

abundante ocorrência nas fezes humanas, podendo ser usado como bioindicador para avaliar e monitorar a poluição por efluentes domésticos em ambientes aquáticos. Este esterol possui ainda a vantagem de ser um marcador mais conservativo do que os indicadores biológicos tradicionais (ISOBE *et al.*, 2002). Porém, a avaliação do coprostanol não foi totalmente aceita como um indicador sanitário para poluição de esgoto porque sua presença não é considerada uma indicação direta de risco de saúde (LEEMING e NICHOLS, 1996).

Coprostanol pode também indicar a distribuição padrão de outros poluentes derivados do esgoto, como patógenos, metais tóxicos e outros compostos orgânicos que são associados com material particulado (VENKATESAN e KAPLAN, 1990).

O epicoprostanol é um esterol fecal, epímero do coprostanol não estando presente de forma significativa nas fezes humanas (SHERWIN *et al.*, 1993). Desde que haja concentrações altas de coprostanol, a presença de traços de epicoprostanol sugere uma possível contaminação dos sedimentos por esgoto (GREEN e NICHOLS, 1995).

Colesterol é provavelmente o esterol mais onipresente, abundante em praticamente toda fauna e flora. Por tal razão, acréscimos de colesterol podem ser derivados de uma grande quantidade de fontes, tais como membrana celular de plantas, gorduras animais, entre outras fontes (VOLKMAN, 2005).

O colesterol é encontrado nos animais superiores como produto da excreção. Quando o colesterol chega ao intestino, é convertido em colestanol e coprostanol, sendo este último em maior quantidade, através da redução bacteriana que promove a hidrogenação direta do colesterol (GRIMALT, *et al.*, 1990).

Por apresentar baixa solubilidade em água, os esteróis fecais tendem a se associar ao material particulado e a se acumular nos sólidos presentes nos esgotos através da adsorção. Por ser resistente a degradação anaeróbia, os esteróis fecais se acumulam no sedimento, possibilitando assim sua determinação. Braun (2006), afirma que isso nos remete a duas situações. 1 – Nos tratamentos de esgoto que envolvem a remoção de sólidos, são encontrados efluentes com baixos teores de esteróis. 2 – Por outro lado, os esteróis em sua forma particulada podem acumular-se nos sedimentos, podendo assim dizer se a contaminação de determinada região é recente ou contínua, uma vez que em ambientes anóxicos sua degradação é muito lenta.

Devido ao fato do coprostanol ter sua origem não somente no intestino de animais superiores, têm-se proposto alguns índices derivados da relação entre concentrações de diferentes esteróis. Como é o caso do uso da relação envolvendo o coprostanol e o

epicoprostanol que viabiliza o estudo da presença de esgoto em ambientes aquáticos, pois as faixas de valores tendem a distinguir as fontes de esteróis (MARTINS, 2002).

Venkatesan e Santiago (1989) propuseram a razão entre coprostanol e epicoprostanol (cop/e-cop), como forma de diferenciar a contribuição por esteróis fecais de origem humana da contribuição por esteróis de origem natural. Esses autores propuseram também uma relação entre a porcentagem de colesterol e a concentração total dos esteróis quantificados (% colesterol/Ols-totais). Segundo Venkatesan e Santiago (1989), altos valores para esta última relação podem indicar contribuição de fontes naturais, enquanto que baixos valores indicariam predominância de esteróis fecais, coprostanol e epicoprostanol, cuja principal origem são as fezes humanas.

Venkatesan e Kaplan (1990), afirmam que efluentes domésticos contêm coprostanol de 50 a 80% do total de esteróis.

Grimalt *et al.* (1990), propõe a relação coprostanol/colesterol, sendo que se esta relação resultar em um valor maior que um é indicativo de região poluída.

Segundo Lourenço (2003), uma forma de reforçar a validade desse tipo de indicador é fazer uma avaliação conjunta da razão C/N. Pois a entrada de material orgânico através dos esgotos fornece quantidades maiores de carbono que as emitidas pelas plantas durante a degradação de seus tecidos. Assim, a razão C/N pode reforçar o uso de esteróis como indicadores de poluição por esgotos, especialmente os domésticos.

Como não existe no Brasil legislação ambiental que inclua valores de esteróis a serem lançados no ambiente, deve-se comparar as concentrações encontradas com valores limítrofes utilizados principalmente em regiões ambientalmente similares à área de estudo (CARREIRA *et al.*, 2001), porém com ausência de contaminação por esgotos domésticos.

Na Tabela 3, pode-se encontrar os valores de coprostanol determinados em vários trabalhos em diferentes regiões do mundo.

TABELA 3 – VALORES DE COPROSTANOL EM DIFERENTES REGIÕES DO MUNDO

| Área de Estudo | Coprostanol (ng.g ⁻¹) | Fonte |
|---|-----------------------------------|------------------------------|
| Baía do Almirantado, (Península Antártica) | 10 - 14000 | MARTINS, 2001 |
| Baía Kyeonggi (Coréia) | 3,4 - 3800 | LI <i>et al.</i> , 2006 |
| Lagoa Venice (Itália) | 150 - 4400 | FATTORE <i>et al.</i> , 1996 |
| Baía de Tóquio (Japão) | 20 - 243 | CHALAUX <i>et al.</i> , 1995 |
| Rios da Malásia | 37 - 15500 | ISOBE <i>et al.</i> , 2002 |
| Rios do Vietnam | 5 - 4500 | ISOBE <i>et al.</i> , 2002 |
| Barcelona (Espanha) | 1,0 - 390 | GRIMALT <i>et al.</i> , 1990 |
| Bacia de Santa Mônica (EUA) | 500 - 5100 | VENKATESAN e KAPLAN, 1990 |
| Rio Formosa (Portugal) | 100 - 41800 | MUDGE e BEBIANNO, 1997 |
| Estuário de Tan-Shui (Taiwan) | 280 - 6080 | JENG e HAN, 1996 |
| Baía de Todos os Santos (Brasil) | 50 - 2150 | SANTOS, 1997 |
| Baía de Guanabara (Brasil) | 335 - 10000 | CARREIRA, 2000 |
| Baía de Paranagua (Brasil) | 3,6 - 2222 | BRAUN, 2006 |

4 ÁREA DE ESTUDO

Os dados referentes à área de estudos foram retirados do relatório do sub-projeto PEN-04 Ciências Ambientais (2002), o qual foi estruturado para desenvolver instrumentos técnicos que possam ser utilizados como ferramentas de apoio e de orientação para o planejamento de uso e ocupação do solo na Bacia Hidrográfica do rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba.

4.1 LOCALIZAÇÃO

A bacia do rio Barigüi localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba, entre as coordenadas 25° 13' 24" e 25° 38' 23" Sul e 49° 15' 00" e 49° 22' 29" Oeste, percorrendo no sentido geral norte-sul os municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária.

A bacia faz divisa com os municípios de Rio Branco de Sul, Almirante Tamandaré, Campo Largo, Araucária, Fazenda do Rio Grande, São José dos Pinhais, Pinhais e Colombo (Figura 3).

4.2 CLIMA

Na região de Curitiba desenvolvem-se, no decorrer do ano, segundo um ritmo variável, três situações climáticas distintas, resultantes da atuação das massas de ar de importância primária na região, que são a Polar Atlântica, a Tropical Atlântica e a Equatorial Continental. Durante os meses de outubro a março há em geral uma predominância da massa Tropical Atlântica de baixa pressão, com a ocorrência de frentes quentes que se deslocam em direção ao Sul do Brasil, trazendo instabilidade e umidade. A formação de frentes quentes é devida ao deslocamento da massa tropical em direção à massa polar, caracterizando-se por apresentar nuvens estratiformes e precipitações de menor intensidade e abrangendo grandes áreas. Entre os meses de abril a setembro a infiltração da massa Polar Atlântica em direção norte, ora provoca tempo bom com pouca nebulosidade, madrugadas frias e secas, ora ocasiona frentes frias devido ao avanço da massa de ar polar sobre a tropical, provocando instabilidades e chuvas de grande intensidade que podem durar vários dias, responsáveis pelas grandes cheias em bacias hidrográficas de média e grande extensão.

Ocorrem ainda durante o verão, em dias de intenso calor, chuvas de origem convectiva que se caracterizam por apresentar nuvens de desenvolvimento vertical, chuvas de forte intensidade e pequena duração, críticas para ocorrência de enchentes em bacias hidrográficas pequenas.

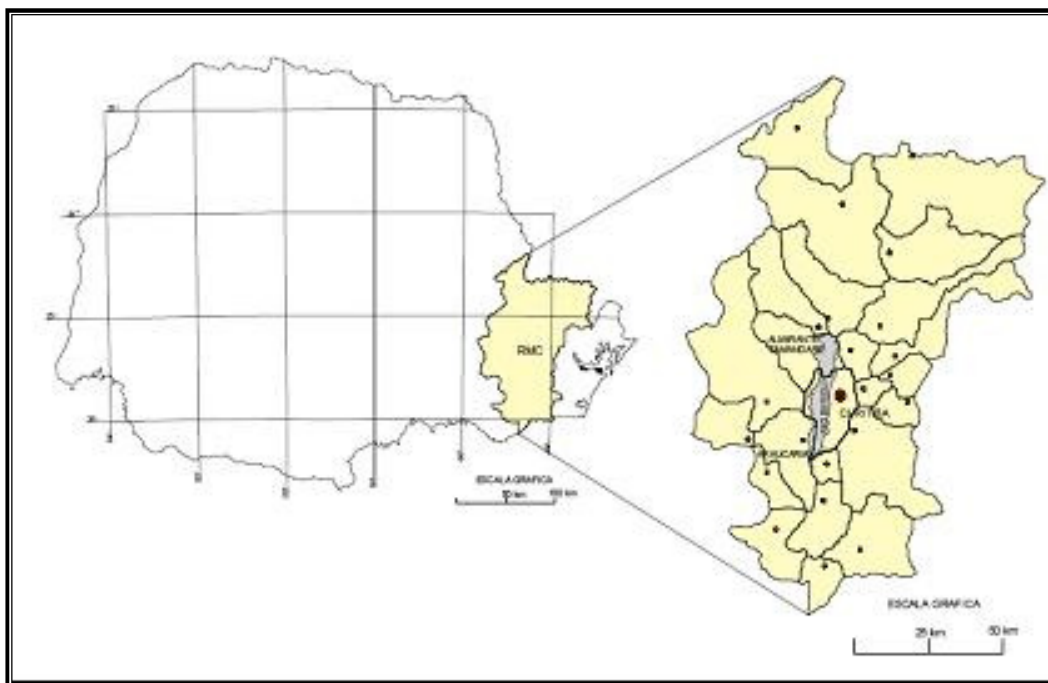


FIGURA 3 - LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGÜI NO ESTADO DO PARANÁ
 FONTE: FILL *et al.* (2005)

4.3 FISIOGRAFIA

O rio Barigüi é afluente da margem direita do rio Iguaçu, suas nascentes estão localizadas na serra da Betara, próximo à divisa dos municípios de Almirante Tamandaré e Rio Branco do Sul. A extensão do rio Barigüi é de 67 Km. A área total de drenagem da bacia do rio Barigüi é de 279 Km², sendo 120 Km² no município de Almirante Tamandaré, 144 Km² no município de Curitiba, e 15 Km², no município de Araucária. Seus afluentes principais são: na margem direita: rio Campo Comprido, rio Pacotuba, rio Tanguá, rio Uvú, ribeirão dos Müller; e na margem esquerda: rio Vila Formosa, rio Passo do França, arroio do Andrada e arroio da Ordem. O padrão de drenagem é predominantemente dendrítico.

4.4 RELEVO

A região abrangida pela bacia do rio Barigüi, situada no Primeiro Planalto Paranaense, apresenta uma paisagem suavemente ondulada nos terrenos da formação Guabirotuba, e um relevo abrupto nas regiões onde predominam rochas Pré-Cambrianas.

A maior parte da bacia apresenta altitudes em torno de 900 m sobre o nível do mar. A altitude máxima, 1126 m sobre o nível do mar, encontra-se no limite norte da bacia, na serra de Betara, município de Almirante Tamandaré, próximo à divisa com o município de Rio Branco do Sul. As altitudes mínimas ficam em torno de 800 m sobre o nível do mar, junto ao leito do rio Barigüi, no trecho que serve como divisa intermunicipal Araucária - Curitiba. O desnível aproximado do rio Barigüi desde suas nascentes até sua foz é de 97 m.

4.5 VEGETAÇÃO E USO DO SOLO

A bacia do rio Barigüi apresenta cobertura vegetal pouco significativa. Pequenas áreas com vegetação densa aparecem principalmente ao norte da bacia. A vegetação é basicamente de florestas caducifólia, subtropical com Araucária Angustifólia, Bracatinga, Mata Pluvial Tropical-Subtropical e Campos. Observando a Figura 4 pode-se perceber que na região norte da bacia, pertencente ao município de Almirante Tamandaré, predomina o uso rural do solo (cerca de 16%), com a ocorrência de núcleos urbanos dispersos, estando entre eles a cidade de Almirante Tamandaré. Na região média da bacia, que contém parte do município de Curitiba, a ocupação urbana é preponderante, com predominância dos usos residencial, comércio e serviços, justificando assim a grande quantidade de lançamentos de esgoto *in natura* nesta região (Figura 5). Já na região pertencente ao município de Araucária a urbanização é ainda incipiente.

A Bacia do Rio Barigui é caracterizada pela grande quantidade e diversidade de indústrias, principalmente devido a CIC. A bacia apresenta cerca de 176 indústrias, sendo 141 localizadas na CIC, e o restante distribuído pela bacia.

Com base nos dados de uso e ocupação do solo, as águas do Rio Barigüi são classificadas, segundo a Resolução SURHEMA nº 020/92, artigo 5º, como: Classe 2 à montante do Parque Barigui e Classe 3 à jusante do Parque Barigui. Já de acordo com Parecer Técnico 07/02 DPQ/CEP do Instituto Ambiental do Paraná – IAP, o Rio Barigui recebeu a classificação de “muito poluído”, exceto para a estação Almirante Tamandaré, definida como “moderadamente comprometida”.

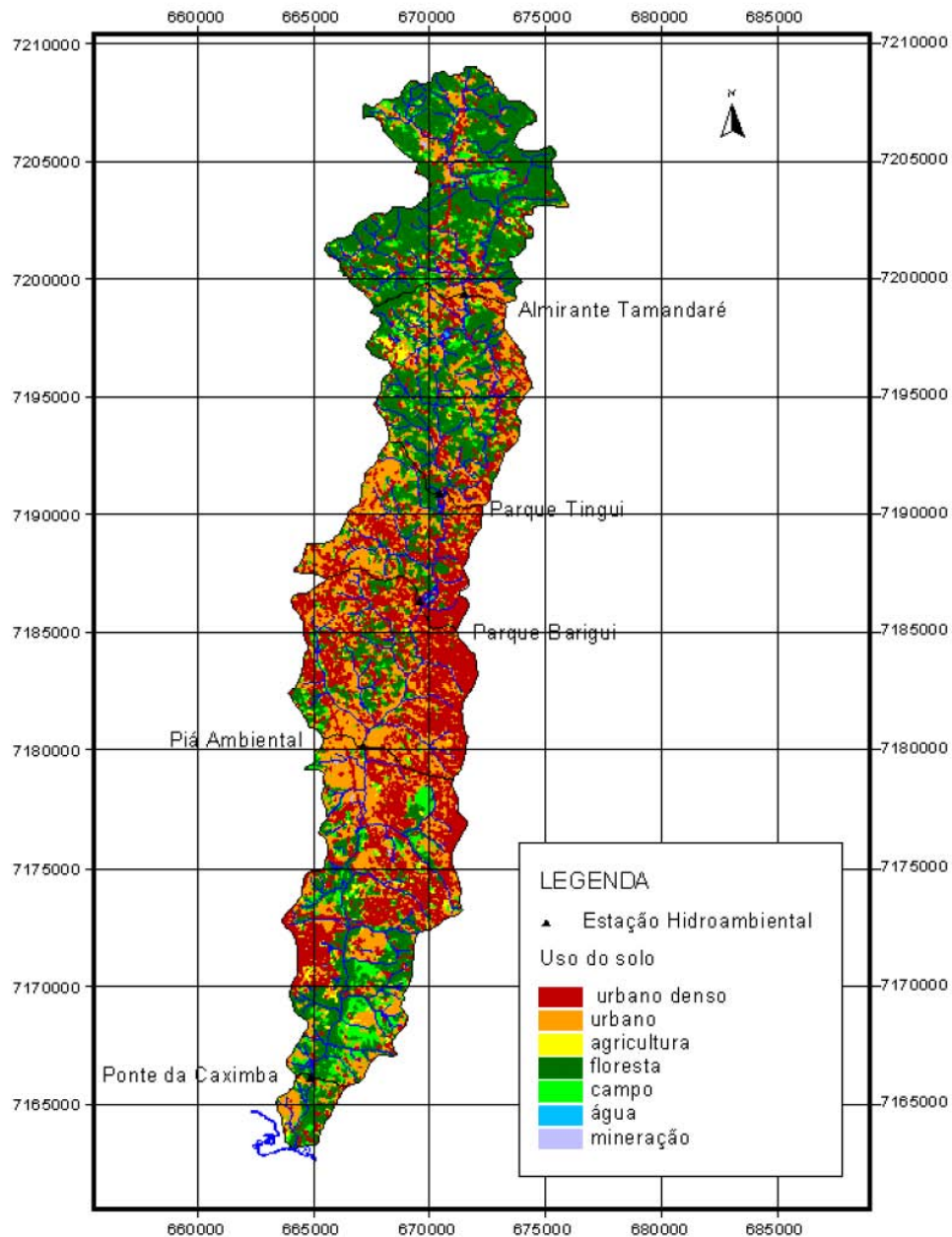


FIGURA 4– USO DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGUI
 FONTE: FILL e SANTOS (2002)

A classificação dos corpos d'água superficiais é estabelecida pela Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357/2005. Segundo esta Resolução as águas doces são classificadas segundo a qualidade requerida para seus usos preponderantes em cinco classes:

I. Classe especial: águas destinadas:

a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;

- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II. classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III. classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho,
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aqüicultura e à atividade de pesca.

IV. classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

V. classe 4: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

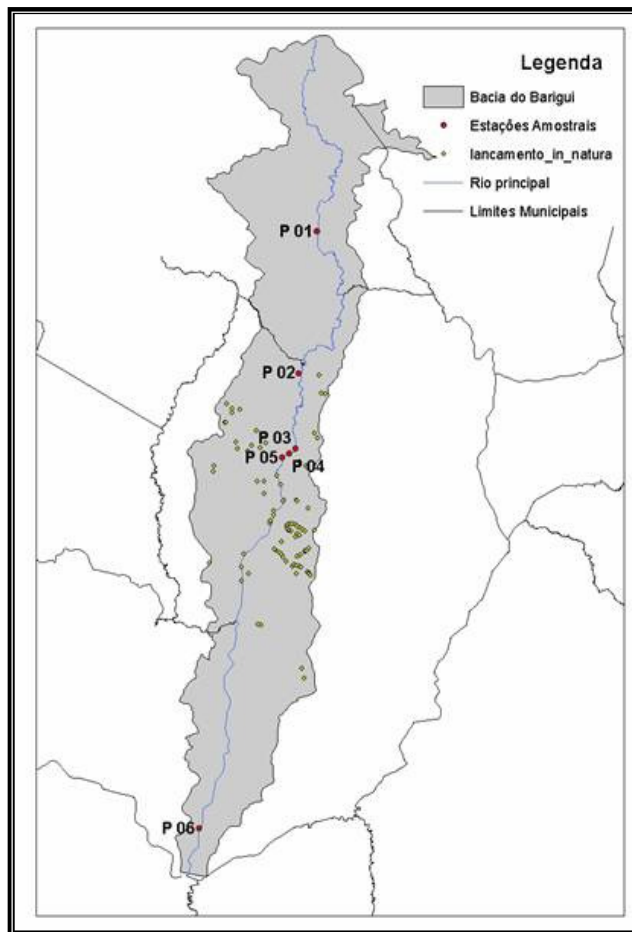


FIGURA 5 – PONTOS DE LANÇAMENTO DE ESGOTO *IN NATURA* NA BACIA DO RIO BARIGUI

5 METODOLOGIA

5.1 ESTAÇÕES AMOSTRAIS

Os pontos de coleta foram selecionados em função das Estações Automáticas de Monitoramento montadas na Bacia do Rio Barigüi em 2001. A primeira estação está localizada no município de Almirante Tamandaré (P 01), a segunda no Parque Tingüí (P 02), a terceira no Lago do Parque Barigüi (P 05) e a última na Ponte do Bairro da Caximba (P 06). Além desses pontos foram determinados mais dois, sendo um na entrada do Parque Barigüi (P 03) e outro em uma ponte localizada na entrada do Lago Barigüi (P 04). Na Tabela 4 são apresentadas as estações amostrais, sua descrição e coordenadas geográficas. A localização dos pontos está indicada na Figura 6, e podem ser visualizados no Anexo 1.

TABELA 4 – ESTAÇÕES AMOSTRAIS

| Estação Amostrai | Código | Descrição | Coordenada Geográfica | |
|---------------------------|--------|--|-----------------------|---------------|
| | | | Latitude (S) | Longitude (W) |
| Almirante Tamandaré | P 01 | Árvores nas margens; leito pedregoso; poucas residências nas margens; | 25°19'23" | 49°18'51" |
| Parque Tingüí | P 02 | Gramíneas ao redor; presença de animais; grande quantidade de resíduos sólidos; | 25°23'55" | 49°18'33" |
| Entrada do Parque Barigüi | P 03 | Gramíneas ao redor; árvores nas margens; | 25°26'10" | 49°19'02" |
| Ponte do Lago Barigüi | P 04 | Gramíneas ao redor; resíduos sólidos; | 25°26'13" | 49°19'41" |
| Lago Barigüi | P 05 | Dragagem no local; resíduos sólidos; | 25°26'17" | 49°19'27" |
| Ponte da Caximba | P 06 | Grande quantidade de residências nas margens; odor desagradável; grande quantidade de resíduos sólidos; animais mortos; água espumante | 25°37'56" | 49°21'05" |

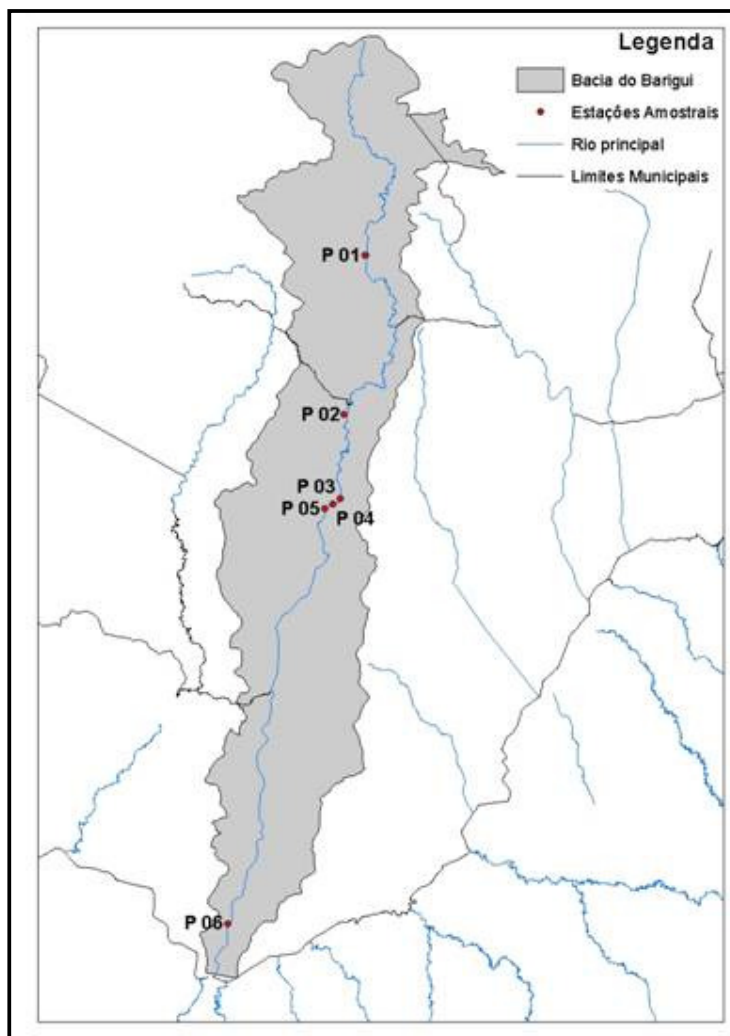


FIGURA 6 – LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS

5.2 PROCEDIMENTO DE CAMPO

Foram coletadas, nas seis estações amostrais, sedimentos no dia 18 de abril de 2007. Durante toda a coleta o tempo permaneceu ensolarado. Para a coleta de sedimento utilizou-se uma draga manual Ekman (Figura 7), que consiste em um dispositivo armado e amarrado a uma corda que, com o impacto no fundo do rio, desarma e coleta o sedimento superficial (interface sedimento-água). A draga foi lançada de cima de pontes existentes nas estações amostrais definidas.



FIGURA 7 – DRAGA EKMAN

Os sedimentos trazidos pela draga foram depositados em sacos plásticos devidamente identificados e mantidos em caixas térmicas para posterior análise laboratorial. Quando da chegada ao laboratório, as amostras foram divididas com o auxílio de uma espátula e dispostos em recipientes de vidro distintos para as análises físico-químicas e granulometria, e armazenadas em congelador (-18° C).

As amostras de sedimento foram submetidas às análises de carbono, nitrogênio, fósforo, coprostanol e análise granulométrica.

5.3 ANÁLISES

5.3.1 *Granulometria*

A determinação da composição granulométrica foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR, através da técnica integrada por peneiramento e difração de laser.

As amostras foram secas em estufa entre 50 e 65°C. Essa temperatura evita a modificação da estrutura dos argilo-minerais e o endurecimento excessivo do sedimento.

A separação da amostra em porções representativas para as análises foi feita através de um quarteador do tipo Jones (Figura 8). Este procedimento foi realizado com o intuito de separar duas subamostras de 200 g para as análises granulométricas por peneiramento e por difração de laser.

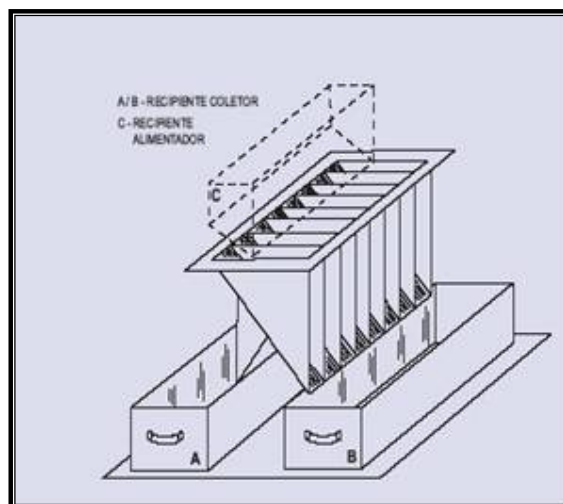


FIGURA 8 – QUARTEADOR TIPO JONES

O peneiramento consistiu na passagem do peso quarteado das amostras através de um conjunto de peneiras da marca Bertel que possuem telas com malhas padronizadas (Tabela 5). O conjunto de peneiras foi montado colocando-se várias peneiras uma sobre a outra, com a malha aumentando de baixo para cima (Figura 9). Para auxiliar na passagem das amostras pelas peneiras, utilizou-se água corrente.

TABELA 5 – ABERTURA DA MALHA DAS PENEIRAS

| Malhas (Tyler) | Milímetros (mm) |
|----------------|-----------------|
| 8 | 2,360 |
| 14 | 1,180 |
| 42 | 0,355 |
| 80 | 0,180 |
| 170 | 0,090 |
| 250 | 0,063 |
| 325 | 0,044 |
| 400 | 0,036 |
| 500 | 0,028 |
| 635 | 0,020 |

FONTE: SUGUIO (1973)

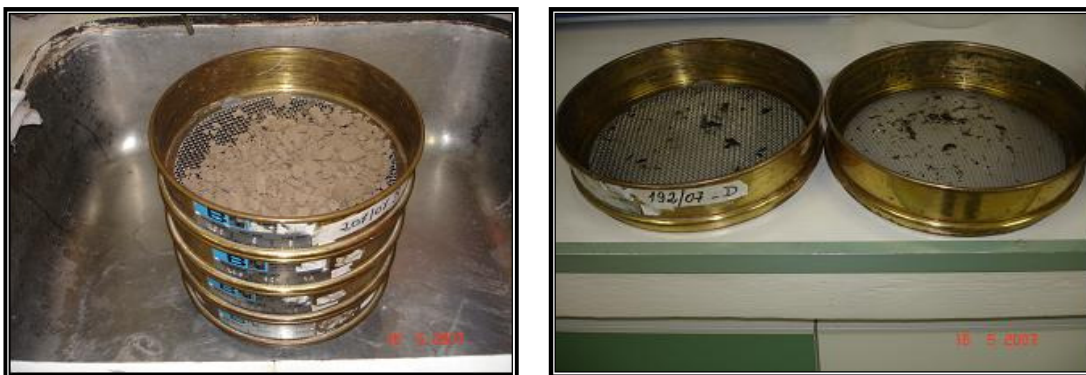


FIGURA 9– CONJUNTO DE PENEIRAS

As peneiras foram então balançadas manualmente dentro de uma pia até que o excesso de água e todo sedimento possível as atravessassem. Assim, a água e o sedimento que passaram pela primeira peneira (malha 8) foram lançados na segunda e assim sucessivamente, até a última peneira (menor malha). O conjunto de peneiras foi levado para a estufa, a 60° C, para a completa secagem do sedimento. Depois de secas as peneiras contendo sedimentos foram pesadas, deste peso subtraiu-se seu peso inicial (peneira vazia), quantificando-se desta forma a amostra retida. Procedeu-se então à separação do material em diferentes intervalos de tamanho de grãos, utilizando a escala granulométrica de Wentworth (SUGUIO, 1973) (Tabela 6). Neste trabalho a separação do tamanho dos grãos foi feita apenas entre areia, argila e silte, não havendo distinção entre subclasses de cada fração.

TABELA 6 – ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH

| CLASSIFICAÇÃO | Phi | mm |
|--------------------|--------|-----------------|
| Areia muito grossa | -1 a 0 | 2 a 1 |
| Areia grossa | 0 a 1 | 1 a 0,5 |
| Areia média | 1 a 2 | 0,5 a 0,25 |
| Areia fina | 2 a 3 | 0,25 a 0,125 |
| Areia muito fina | 3 a 4 | 0,125 a 0,0625 |
| Silte | 4 a 8 | 0,0625 a 0,0039 |
| Argila | > 8 | < 0,0039 |

FONTE: SUGUIO (1973)

Para a técnica da difração a laser utilizou-se o granulômetro a laser, marca Cilas, modelo 1064, o qual possui faixa analítica de 0,04 à 500 microns. No método de difração a laser, as medições de tamanho foram realizadas baseando-se na difração Fraunhofer, que é feita pela detecção do ângulo de difração de um feixe de luz que atravessa uma população de amostras contidas em uma célula ótica (DIAS, 2004).

5.3.2 *Análises físico-químicas*

5.3.2.1 Carbono

A preparação das amostras consistiu na secagem do sedimento a 70° C e posterior trituração com o auxílio de almofariz de porcelana e pistilo para que as amostras atingissem granulometria fina. Logo após, as amostras foram submetidas à análise de teor de carbono orgânico, no Laboratório de Inventário Florestal (LIF) da UFPR, utilizando o método de combustão, empregando-se o analisador de carbono marca LECO, modelo C-144, que possui um software para registro digital dos resultados. Neste método, que segue os procedimentos sugeridos por Great Lakes National Program Office (2003), a amostra de material sólido é levada à combustão total sendo que um sensor infravermelho detecta a quantidade de dióxido carbono (CO₂) gerado pela combustão, relacionando automaticamente com a quantidade de carbono elementar existente na amostra.

5.3.2.2 Nitrogênio

A determinação do nitrogênio total no sedimento foi realizada no Laboratório de Ensaio Ambientais do SENAI - Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional da Cidade Industrial de Curitiba, seguindo a metodologia do Ácido Salicílico, encontrada no Manual de Métodos Oficiais para Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes (BRASIL,1983). Esta metodologia fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade excedente de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. O procedimento consiste em duas etapas, extração e titulação. Na primeira etapa pesou-se 0,2 g de sedimento seco o qual foi transferido para um balão Kjeldahl com capacidade de 800 mL. Ao sedimento foram adicionados 40 ml de ácido sulfúrico concentrado no qual foram dissolvidos previamente 2 g de ácido salicílico. A mistura foi agitada por aproximadamente 15 minutos e então permaneceu em repouso

por 30 minutos, agitando-se esporadicamente. Acrescentou-se 5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aquecendo-se moderadamente até cessar a espuma. O aquecimento foi interrompido e adicionou-se 1 g de sulfato de cobre e 15 g de sulfato de potássio, esta solução foi aquecida até à ebulição (mantida por 2 horas).

Na segunda etapa, refriou-se a mistura e adicionou-se 200 ml de água juntamente com 25 mL de solução de tiosulfato de sódio pentahidratado 0,16 M. Acrescentou-se 3 a 4 grânulos de zinco e 140 ml de NaOH 0,30 M. Ligou-se imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação, com a ponta do condensador já mergulhada em um erlemeyer de 500 mL contendo 50 mL de solução de ácido bórico (0,65 M). Finalmente, titulou-se com ácido sulfúrico padronizado. Fez-se uma prova em branco em idênticas condições.

5.3.2.3 Fósforo

Para a extração do fósforo total pesou-se uma fração de 0,5g de sedimento de cada amostra. Levou-se as frações à mufla durante 1 hora em temperatura de 500 °C. A seguir transferiu-se as amostras de sedimento para um tubo de centrífuga com adição de 10 mL da solução de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹. Os frascos foram agitados mecanicamente a cada 20 minutos, por um período de 1 hora. Após este período o sobrenadante foi separado por centrifugação (10 minutos, 6000 rpm). O sobrenadante resultante da extração foi então digerido durante 4 horas sob temperatura de 80 °C, com adição de 1,6 mL da solução de persulfato de potássio, para esta solução diluiu-se 5 ml da solução de ácido sulfúrico em 100 ml de água destilada, e a esta solução adicionou-se 5 g de persulfato de potássio. Em seguida o volume final das amostras foi completado, em balão volumétrico, para 50 mL com água deionizada. Fez-se também o acompanhamento com o branco (EMBRAPA, 1999).

Para extração do fósforo inorgânico seguiu-se o mesmo procedimento da extração do fósforo total, porém a amostra não foi calcinada (ZWIRTES, 2003).

Após a etapa de extração e digestão o fósforo orgânico e total encontra-se na forma de ortofosfato. Assim sua concentração foi determinada pelo Método do Ácido Ascórbico (APHA, 1999), no Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Neto (LABEAN). A leitura da absorbância foi realizada em um Espectrofotometro UV-Visible, modelo 1601 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 880 nm (Figura 11). A análise foi realizada em triplicata.

Curva analítica

A partir da construção da curva analítica (Figura 10), com as soluções padrão de concentrações 0, 0,05, 0,15, 0,25, 0,35, 0,45 e 0,55 mg/L, foram calculadas as concentrações de fósforo para cada amostra. A diferença entre os valores de concentração de fósforo total e fósforo inorgânico fornece os valores para o fósforo orgânico.

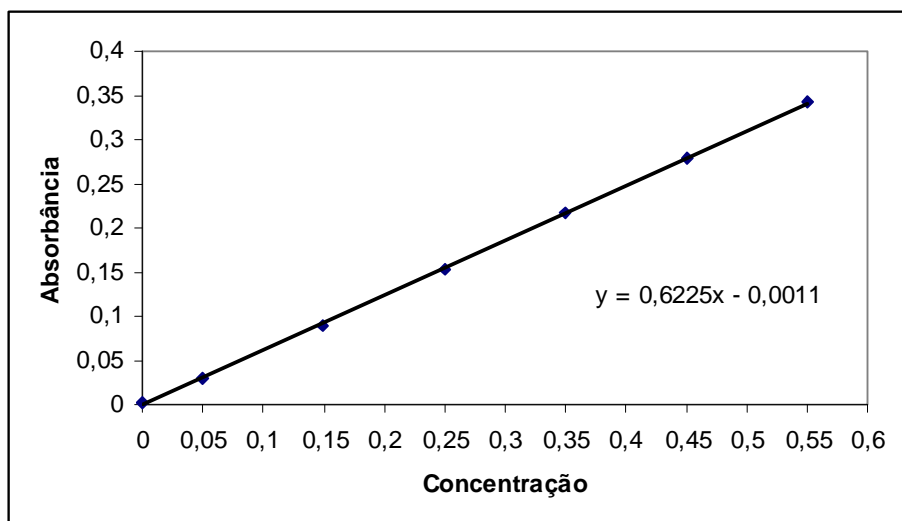


FIGURA 10 – CURVA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DA EQUAÇÃO DA RETA

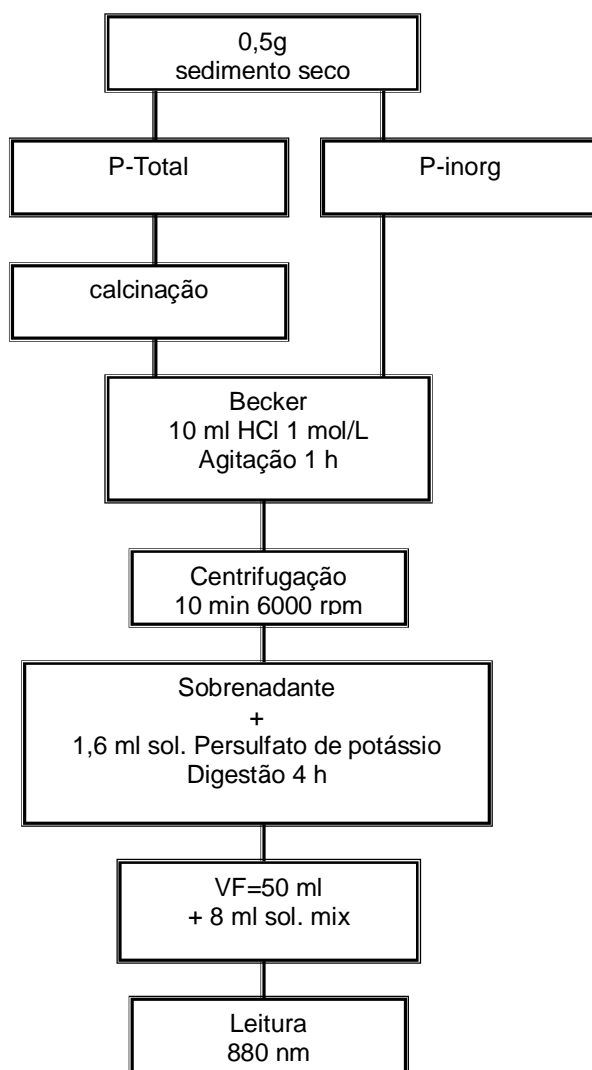


FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO EM SEDIMENTO

5.3.2.4 Metais

As amostras de sedimento foram enviadas ao LACTEC Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, para a determinação dos seguintes metais pesados: zinco, chumbo, níquel, cromo e cádmio.

As alíquotas de sedimentos para a análise foram levadas à estufa (100° C) até sua completa secagem. Após esta secagem, as amostras seguiram para a digestão ácida, segundo o Método Padrão EPA 3050 B (1996). Este método consiste: pesagem de 1 g de

cada amostra de sedimento; adição de 10 ml de ácido clorídrico concentrado; refluxo a 95° C durante 15 minutos; e filtragem da solução obtida no refluxo utilizando papel filtro.

A solução resultante desta digestão foi analisada utilizando-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em chama. O equipamento utilizado para as análises foi o Espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 4100.

5.3.3 *Análise da fase lipídica*

Os esteróis foram extraídos do sedimento em Soxhlet com 70 mL de etanol (Merck p.a). Para a análise de cada amostra partiu-se 20 g de sedimento seco. Utilizou-se como padrão *surrogate* 5 α -androstano (Supelco) e como padrão interno 5 α -colestano (Supelco). O extrato resultante foi concentrado em um evaporador rotativo a vácuo. A fração de esteróis foi isolada através de cromatografia de adsorção em uma coluna contendo 2 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio. Eluiu-se a coluna com 10 ml de etanol, recolhendo-se uma única fração (KAWAKAMI e MONTONE, 2002).

Os extratos resultantes foram levados à *secura*. Adicionou-se ao resíduo N, O-bis (trimetil-silil-trifluor-acetamida) / trimetil-cloro-silano (BSTFA / TMCS – 99:1) (Supelco) deixando em banho-maria durante 90 minutos à 65° C para que ocorresse a reação de derivação.

A mistura dos esteróis na forma de derivados trimetil-silícicos foi resolvida através da injeção de 2 μ L de cada amostra em um cromatógrafo a gás Agilent Technologies, modelo 6890, acoplado a um espectrômetro de massa (5973 N) e a uma coluna capilar HP-5MS da HP, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de espessura do filme, 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxana, com razão de aquecimento: (1) 40 – 240° C a 20° C min⁻¹, (2) 240 – 255° C a 0,25° C min⁻¹, (3) isotérmico a 255° C por 10 min, (4) 255 – 300° C a 20° C min⁻¹, (5) isotérmico a 300° C por 5 min.

O procedimento para esta análise encontra-se na Figura 12.

O método analítico foi avaliado através do branco de extração, que não apresentou interferentes nos tempos de retenção dos compostos analisados, da recuperação do padrão *surrogate* e da recuperação de padrões externos adicionados em matrizes reais, que estiveram entre 40 e 140%, ou seja, segundo QIAN e JACKSON (1997), são aceitáveis.

O limite de detecção (LD), definido como três vezes o desvio padrão do sinal no mesmo tempo de retenção dos compostos analisados no branco foi de 10 ng.g^{-1} para todos os esteróis e cetonas analisados (CITAC/EURACHEM GUIDE, 2002).

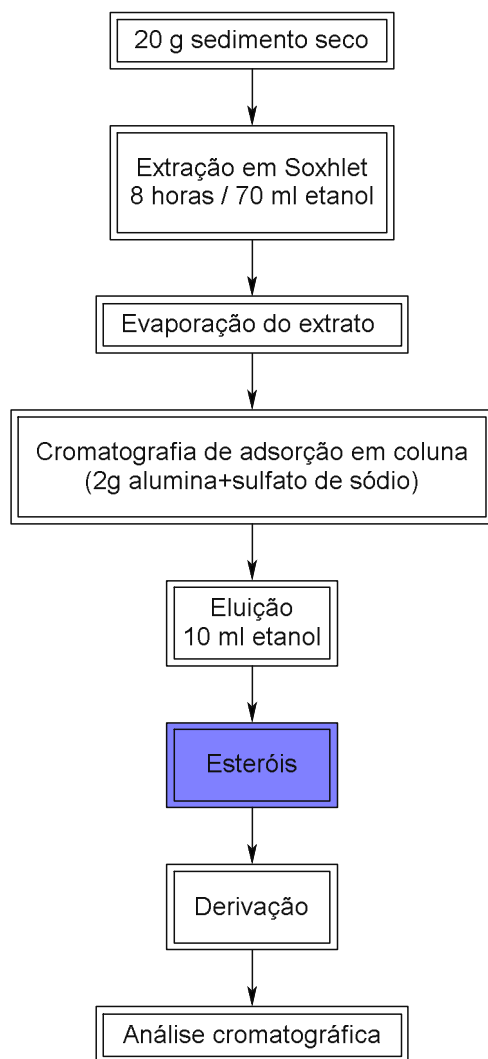


FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO DA FASE LIPÍDICA

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA E BIOGÊNICA DO SEDIMENTO

Os resultados da análise granulométrica dos sedimentos são mostrados na Figura 13. Os sedimentos das estações P04, P05 e P06 são os que mais apresentaram silte na sua composição. Já no sedimento do ponto P01, a predominância maior foi de areia. A textura das demais amostras de sedimento (P02 e P03) é semelhante, sendo que a distribuição de argila, areia e silte é aproximadamente proporcional. Segundo Porto Filho (1996), os depósitos de um ambiente são reflexos de condições climáticas, ambientais e de atividades tectônicas. No entanto, para ambientes aquáticos fatores físicos como intensidade e velocidade das correntes juntamente com a profundidade da coluna d'água também contribuem para a composição granulométrica do sedimento. A maioria das amostras, com exceção das P05 e P06, foram coletadas próximo à margem do rio Barigüi fato que pode justificar uma maior presença de areia na composição do sedimento.

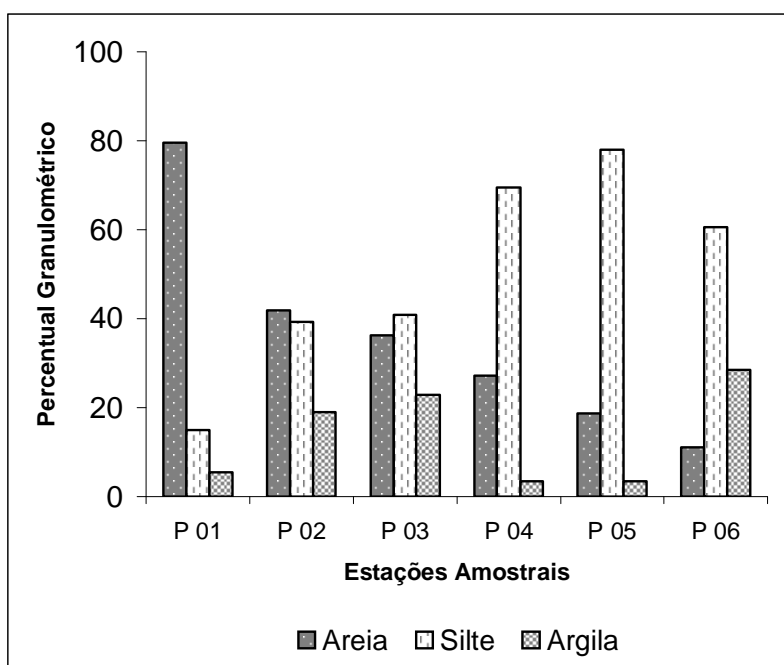


FIGURA 13 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DO RIO BARIGUI

O domínio de partículas finas (silte e argila) está associado a uma maior área superficial do sedimento, permitindo um acúmulo de matéria orgânica. Percentagens mais altas de partículas finas no sedimento são comumente encontradas em sedimentos com

altas concentrações de carbono orgânico e que pode ser associado ao acúmulo de detritos advindos de fontes antrópicas (MADUREIRA *et al.*, 2004, BURONE *et al.*, 2003). Para Furtado e Petrucio (1998), sedimentos predominantemente arenosos caracterizam-se por apresentarem reduzida concentração de carbono orgânico. Conseqüentemente, com menor teor de carbono orgânico total, a tendência de adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos no sedimento é menor (FROEHNER e MARTINS, 2007).

No sedimento da bacia em estudo, a concentração do COT variou entre 428 e 2694 mol g⁻¹ (Tabela 7). Claramente, como mostrado na Figura 14, as maiores concentrações de carbono orgânico foram encontradas nos sedimentos cuja composição é dominada por silte e argila, já a amostra P01, com menor teor de silte e argila, apresentou um baixo teor de carbono orgânico total.

TABELA 7 - CONCENTRAÇÕES DE CARBONO ORGÂNICO, NITROGÊNIO E FÓSFORO E RAZÕES MOLARES ENTRE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO

| Estações Amostrais | COT (mol/g) | N (mol/g) | PT (mol/g) | PO (mol/g) | PI (mol/g) | COT /N (molar) | N/PT (molar) | COT /PT (molar) |
|--------------------|--------------|------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|-----------------|
| P01 | 527 | 25,9 | 11,7 | 2,38 | 9,33 | 20,34 | 2,21 | 45,04 |
| P02 | 1138 | 63,9 | 51,2 | 35 | 16,1 | 17,80 | 1,24 | 22,22 |
| P03 | 1102 | 84,1 | 40,7 | 30,7 | 9,95 | 13,10 | 2,07 | 27,07 |
| P04 | 428 | 35,9 | 35,1 | 21,9 | 13,1 | 11,92 | 1,02 | 12,19 |
| P05 | 2694 | 127 | 37,1 | 26 | 11,0 | 21,21 | 3,42 | 61,03 |
| P06 | 2537 | 125 | 37,7 | 12,7 | 25 | 20,96 | 3,31 | 67,29 |

Nota: Valores médios de análises realizadas em triplicata;

Desvio padrão para todas as análises foi menor que 2,8 %.

Assim como já discutido acima, as maiores concentrações de carbono orgânico total foram encontradas para as amostras P05 e P06. Ressalta-se que estas duas amostras tiveram como composição predominante silte e argila. Não obstante, estes dois pontos amostrais foram os mais críticos em relação à presença de esgotos domésticos lançados de forma indiscriminada. O aporte de material fecal tem significativa influência no teor de carbono orgânico, sendo que sedimentos sob influência de esgoto apresentam maiores teores de carbono orgânico (JENG e HAN, 1996). O menor valor de COT encontrado foi para a amostra P04. Este valor não era esperado, havia a expectativa que em direção a foz do rio as concentrações dos nutrientes aumentariam, pois nesta direção

aumentam os números de lançamentos de esgoto no rio, a quantidade de residências em suas margens e a quantidade de indústrias. O baixo valor, porém, pode ser explicado pela maior diluição neste nutriente no Lago do Parque Barigüi.

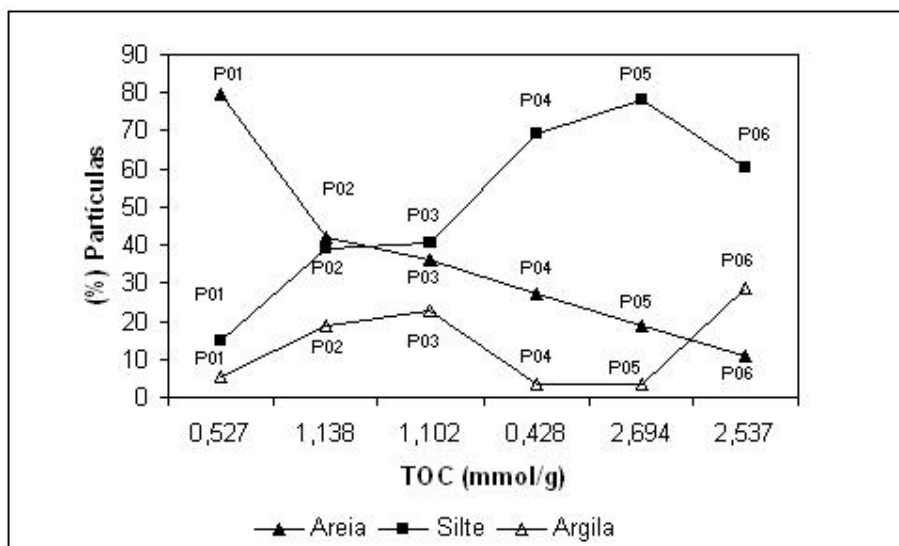


FIGURA 14 - CORRELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CARBONO ORGÂNICO E AS PARTÍCULAS NAS AMOSTRAS COLETADAS DE SEDIMENTO

Os valores de nitrogênio seguiram o mesmo comportamento do COT, variando entre 25,9 mol/g e 127 mol/g. As maiores concentrações foram identificadas para os pontos mais críticos em relação à contaminação por esgotos (P05 e P06) e a menor para o P01.

Outro parâmetro extremamente importante e que tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos como reflexo do lançamento indiscriminado de esgotos domésticos e industriais é o fósforo.

As concentrações de fósforo total (PT), fósforo inorgânico (PI) e fósforo orgânico (PO) estão apresentadas na Tabela 7. A maior concentração de fósforo total foi de 51,2 mol/g encontrado no P02, já a menor concentração de 11,7 mol/g foi encontrada no ponto P01. Na maioria dos pontos amostrados a concentração maior foi de fósforo orgânico, a qual oscilou entre 2,3 e 35 mol/g, que pode ser associado ao conteúdo de carbono orgânico (SILVA e TOLEDO, 1997). Subramanian *et al.*, (2005) encontraram valores extremamente altos de fósforo orgânico em sedimentos de rios e atribuíram à descarga de esgotos domésticos urbanos. Esta afirmação pode justificar o alto valor de PO encontrado no P02, apesar de não ter-se constatado visualmente o lançamento de

esgoto doméstico no local, sendo assim sugere-se uma investigação criteriosa de pontos de lançamento de esgoto ao longo da bacia do Rio Barigüi.

As razões molares de COT/PT estão na faixa de 22 à 67, com exceção do ponto P04 o qual apresentou um valor menor para esta razão (12,19). Estes valores estão bem abaixo das razões de Redfield, normalmente próximo de 100. Claramente, podemos observar uma alta concentração de fósforo, acima dos valores normais e, que possivelmente é proveniente de fontes antropogênicas, pois a concentração de fósforo em relação à concentração de carbono é maior, considerando a matéria orgânica como $C_{116}H_{267}O_{110}N_{16}P$.

A razão molar de COT/N é uma importante ferramenta em estudos sobre a origem da matéria orgânica sedimentar, uma vez que pode fornecer dados que permitem a distinção entre matéria orgânica de origem terrestre e aquática (RUTTENBERG, 1997). Azevedo (2003) e Venkatesan e Kaplan (1987), afirmam que razões COT/N entre 6 e 10 são características de sedimentos marinhos de origem autóctone (plantas aquáticas e bactérias) enquanto razões acima de 20 são indicativas de material de plantas terrestres vasculares, que contêm celulose. Para as estações amostrais deste estudo, encontrou-se valores desta razão na faixa de 11,92 a 21,21. Tais valores sugerem que a maior parte da matéria orgânica tem origem terrígena, embora não se possa afirmar se a origem é de madeiras ou detritos. Sugerem também aportes de esgotos domésticos no rio, aumentando drasticamente a quantidade de nitrogênio disponível no corpo aquático. A razão de Redfield para COT/N é entre 6,6 e 10. Alves *et al.* (2007), encontraram valores para a razão COT/N em sedimentos de rio entre 11,9 e 23,8. Já Marins e Lacerda (2006) encontraram razões COT/N entre 6,7 a 36,2. Os pontos amostrais P01 e P06 apresentaram a relação COT/N que difere numericamente em apenas 3% embora as características do ambiente local sejam completamente distintas. No caso do ponto P06 esta relação obteve um valor elevado devido à alta concentração de COT, visto o grau de poluição do mesmo. Já no ponto P01, a razão citada possui valor elevado devido ao baixo teor de nitrogênio apresentado, visto que o ponto está localizado distante de fontes de lançamento de esgoto (Figura 5).

Já as razões entre N/PT ficaram entre 1,02 e 3,42. Os pontos considerados mais críticos P05 e P06, devido ao aporte de esgotos, novamente apresentaram valores maiores (3,42 e 3,31, respectivamente). Segundo as razões de Redfield, a razão N/PT deve ser próximo a 16. Madureira *et al.*, (2004) encontraram valores para esta razão entre 12 e 71, embora os sedimentos sejam marinhos. O que se observa é que tanto o fósforo

quanto o nitrogênio são abundantes, ilustrando um cenário típico de alterações provocadas por efluentes não tratados.

A Tabela 8 mostra as correlações entre os parâmetros biogênicos e o tamanho das partículas. Todos os sedimentos mostram coeficientes de correlação acima de 0,80, com exceção da correlação entre TOC e PO em que a correlação foi um pouco menor, 0,709. Porém, existe uma forte correlação entre os parâmetros biogênicos, granulometria e biogênicos-granulometria.

TABELA 8 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS QUÍMICOS E GRANULOMÉTRICOS DOS SEDIMENTOS AMOSTRADOS

| | TOC | Areia | Silte | Argila | N | PT | PI | PO |
|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| TOC | 1,000 | | | | | | | |
| Areia | 0,950 | 1,000 | | | | | | |
| Silte | 0,955 | 0,901 | 1,000 | | | | | |
| Argila | 0,801 | 0,909 | 0,860 | 1,000 | | | | |
| N | 0,995 | 0,926 | 0,889 | 0,883 | 1,000 | | | |
| PT | 0,913 | 0,865 | 0,807 | 0,763 | 0,839 | 1,000 | | |
| PI | 0,910 | 0,876 | 0,819 | 0,912 | 0,943 | 0,918 | 1,000 | |
| PO | 0,709 | 0,875 | 0,860 | 0,905 | 0,810 | 0,989 | 0,943 | 1,000 |

6.2 METAIS

Os resultados das análises de metais em sedimento encontram-se na Tabela 9, e foram expressos em mg/kg de sedimento seco. Nesta tabela encontram-se também: valores guias de qualidade de sedimento, instituído pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME, 1998); e concentrações de metais no sedimento a ser dragado (CONAMA 344/04), acima da qual prevê-se um provável efeito adverso à biota aquática. O valor de referência canadense utilizado foi o PEL (Probable Effect Level), que representa o limite inferior da faixa de concentração de poluentes químicos que é usualmente ou sempre associado com efeitos adversos à biota, ou seja, abaixo deste valor não são observados efeitos tóxicos à biota aquática.

TABELA 9 – METAIS EM SEDIMENTO

| Variáveis | P01 (mg/kg) | P02 (mg/kg) | P03 (mg/kg) | P05 (mg/kg) | P06 (mg/kg) | CCME PEL (mg/kg) | CONAMA 344/04 (mg/kg) |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------------------|
| Zinco | 16 | 48,8 | 53,6 | 130 | 226 | 315 | 315 |
| Chumbo | 4,6 | 12 | 13 | 25,8 | 18,2 | 91,3 | 91,3 |
| Níquel | 2,2 | 12 | 11,9 | 14,2 | 16,2 | 36 | 36 |
| Cromo | 6,2 | 22,4 | 22,2 | 35,2 | 25,2 | 90 | 90 |
| Cádmio | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 3,5 | 3,5 |

O zinco foi o elemento que apresentou maiores concentrações, principalmente no P05 e P06, porém esses valores não estão acima dos estabelecidos nas legislações comparadas. Esta alta concentração, especialmente no ponto 06, pode ser devido a presença de indústrias, localizadas a montante deste ponto, que utilizam processos galvânicos em suas atividades (GONÇALVES, 2008). A galvanização é uma técnica que tem como base a deposição de cátions metálicos em superfície fornecendo proteção contra oxidação e/ou conferindo valor estético (CHANG *et al.*, 2001). Já para o ponto P05, uma possível explicação para a alta concentração deste metal seria a drenagem urbana, carreando zinco presente no solo como fertilizante agrícola. A adição global de zinco no solo através de fertilizantes é da ordem de 260 a 1.100 ton/ano (CAMPOS *et al.*, 2005).

O elemento cromo também apresentou altas concentrações quando comparado ao chumbo e níquel. O P05 e P06, também foram os pontos que apresentaram as maiores concentrações deste elemento (35,2 mg/kg e 25,2 mg/kg). A montante do ponto P06 está localizada uma fábrica de cimento, que é tida como uma das principais atividades que liberam cromo para o meio ambiente, além de indústrias de ligas metálicas.

O chumbo e níquel apresentaram concentrações variando de 4,6 a 25,8 mg/kg e 2,2 a 16,2 mg/kg respectivamente. O chumbo apresentou maior concentração no ponto P05, que pode ser devido ao tráfego intenso na região (entrada do município de Curitiba – BR 277, presença do shopping), que libera vapores de chumbo para a atmosfera, os quais são depositados na superfície através das chuvas por exemplo.

Observa-se, de modo geral, que as concentrações de metais nos pontos P05 e P06 são maiores que nas outras estações amostrais, o que indica maior contribuição antrópica para esses pontos. O P06 está localizado em uma região bastante impactada pela ocupação urbana desordenada, as quais lançam esgoto no rio, e está localizado a jusante da Cidade Industrial de Curitiba (CIC) que possui o Aterro de Resíduos Industriais CAVO/CTRI e indústrias dos mais variados ramos de atividades, entre elas: indústrias automobilísticas, siderúrgicas, fábricas de cimento, fábricas de equipamentos agrícolas, metalúrgicas, mecânicas, de material elétrico e de comunicação, de borracha, produtos farmacêuticos e veterinários, indústrias de produtos alimentares, bebidas, fumo, entre outras.

Já o P01 foi o que apresentou as menores concentrações para todos os metais, o que pode estar relacionado a granulometria deste ponto, como afirma Silvério (2003), Ratha e Sahu (1993), os metais associam-se preferencialmente as frações silte e argila do sedimento através de processos como adsorção e complexação. Portanto, com exceção do P01, as demais estações amostrais possuem capacidade similar em agregar esses metais. A baixa concentração de metais no P01 é também um indicativo de pequena contribuição antrópica de metais para o sedimento nesta região.

Observa-se também que as maiores concentrações de metais foram encontradas nas amostras de sedimento com maior teor de carbono orgânico (Figura 16). O teor de matéria orgânica apresenta correlações positivas e acima de 0,80 com os metais o que confirma uma considerável influência dos aportes na geoquímica dos sedimentos. Cesar *et al.* (2007), encontraram, próximo ao emissário submarino de Santos, concentrações de zinco em sedimentos superiores a 2000 mg Kg⁻¹, assim como outros metais como o chumbo em concentrações bastante elevadas, observou também que as maiores concentrações de metais foram encontradas nos sedimentos com maior teor de matéria orgânica.

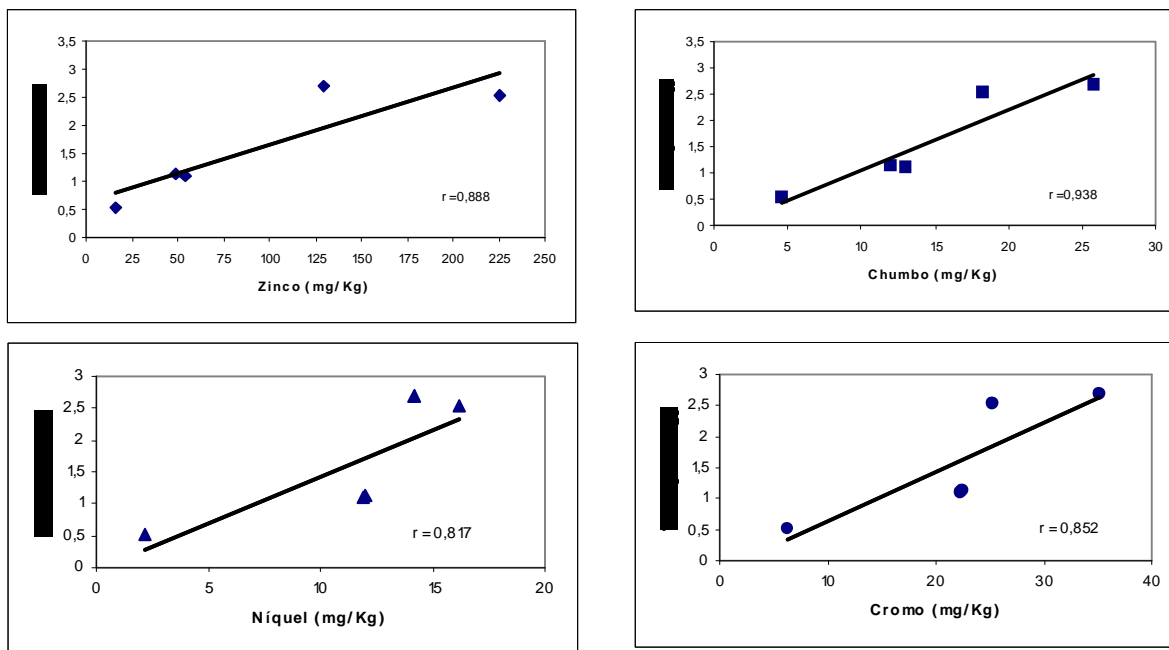


FIGURA 15 – CORRELAÇÕES ENTRE METAIS E CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM SEDIMENTO

6.3 ESTERÓIS

Oito esteróis foram identificados e quantificados neste estudo. Os valores das concentrações individuais dos esteróis é mostrado na Tabela 10. Juntamente com esses dados são apresentados os valores dos esteróis totais (OLs-totais – não inclui os compostos coprostanona e colestano, por se tratar de estanoas).

Os maiores valores de esteróis individuais e totais foram encontrados no ponto P06, próximo à foz do Rio Barigui (Tabela 10), enquanto que as menores concentrações estão relacionadas ao ponto P01 (Tabela 10). A concentração de esteróis totais variou entre 1,72 e 327,78 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo o valor máximo encontrado no ponto P06. Já os teores de coprostanol e epicoprostanol variaram entre 0,25 e 196 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,02 e 9,71 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente. Os demais esteróis apresentaram ampla faixa de concentração, tendo destaque os altos valores de coprostanona (0,08-43,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), colesterol (0,36-25,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), colestanol (0,12-24,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e β -sitosterol (0,77-17,3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) DE ESTERÓIS NOS SEDIMENTO

| Compostos | P 01 | P 02 | P 03 | P 04 | P 05 | P 06 |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Coprostanol | 0,25 | 9,71 | 42,6 | 14,2 | 2,72 | 196 |
| Epicoprostanol | 0,02 | 0,46 | 2,45 | 0,83 | 0,15 | 9,71 |
| Coprostanona | 0,08 | 2,07 | 5,04 | 2,97 | 0,54 | 43,4 |
| Colestanona | <0,03 | 0,46 | 1,67 | 0,53 | 0,19 | 5,47 |
| Colesterol | 0,36 | 8,35 | 13,9 | 11,8 | 1,61 | 25,9 |
| Colestanol | 0,12 | 1,57 | 8,57 | 2,22 | 0,51 | 24,1 |
| Estigmasterol | 0,12 | 1,38 | 3,22 | 2,35 | 0,28 | 5,90 |
| β -sitosterol | 0,77 | 3,70 | 15,6 | 9,40 | 0,77 | 17,3 |
| OLs-totais | 1,64 | 25,17 | 86,34 | 40,8 | 6,04 | 278,91 |
| Σ esteróis | 1,75 | 27,7 | 93,05 | 44,3 | 6,77 | 327,78 |

n.d: não detectado (<0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Vários trabalhos determinaram o coprostanol em diferentes regiões do mundo, porém não há um valor mínimo estabelecido de coprostanol para que uma área seja considerada contaminada por esgotos urbanos. Writer *et al.*, (1995) e Grimalt *et al.* (1990) propuseram que concentrações de coprostanol superiores a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ estão associadas à introdução de esgoto. Gonzalez-Oreja e Saiz-Salinas (1998) sugerem um limite maior (> 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$) como valor indicador de poluição fecal. Em geral, a presença de concentrações superiores a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ de coprostanol e a proximidade com uma fonte potencial são suficientes para uma avaliação preliminar sobre poluição por esgoto. Assim, considerando somente a concentração de coprostanol, todos os pontos estariam contaminados, com exceção do ponto P01. Deve-se salientar o alto valor encontrado no P06 (196 $\mu\text{g g}^{-1}$), o que indica uma alta contaminação. Este cenário já era esperado já que a falta de captação de esgotos e o lançamento clandestino é evidente ao longo do rio. Na estação amostral Ponte da Caximba (P06), o esgoto doméstico *in natura* é lançado diretamente no rio, podendo assim explicar as altas concentrações do esterol neste ponto. Dados de qualidade da água, como Demanda Bioquímica de Oxigênio, Demanda Química de Oxigênio, COT, confirmam a poluição do ponto P06. Há, porém, um dado interessante que deve ser analisado. Notou-se que a quantidade de esteróis totais presente no P04 é 52% menor que no P03, e o P05 apresentou apenas 7% do total de esteróis presente no P03. Uma possível explicação para esse fato é a menor velocidade do rio ao chegar ao lago, ocorrendo assim maior sedimentação do material no ponto P03. Outra justificativa

seria a diluição dos compostos ao entrarem no lago, porém esses processos devem ser melhor investigados, necessitando também estabelecer uma malha amostral mais detalhada dentro do lago.

Há, porém, limitações quanto ao uso do coprostanol devendo, portanto, ser confirmada pela análise de outros esteróis e dos parâmetros de avaliação (TAKADA e EGANHOUSE, 1998). Para muitos autores o fato de uma área conter coprostanol não é conclusivo para que se conclua como contaminação fecal, visto que o mesmo pode ser produzido "*in situ*" em sedimentos anóxicos.

O epicoprostanol está presente em pequenas quantidades nas fezes humanas, mas também pode ser produzido em ambientes anóxicos como no lodo de esgoto, sendo resultado da ação de bactérias anaeróbias sobre o coprostanol (MCCALLEY *et al.*, 1981). Já Mudge e Norros (1997) citam o epicoprostanol como sendo resultante de processos de digestão aeróbica de lodos de estação de tratamento de esgotos.

Segundo a literatura valores acima de $0,015 \text{ g.g}^{-1}$ representam situações em que há forte contaminação. Dos pontos investigados, as concentrações de epicoprostanol estão acima deste limite mínimo. Contudo, como nas fezes a concentração de epicoprostanol é muito menor do que a de coprostanol, a razão entre epicoprostanol e coprostanol pode ser um critério para avaliar o grau de contaminação (MUDGE e BEBIANNO, 1997).

A distribuição e contribuição relativa do colesterol, por ser o precursor dos demais, é muito importante para a compreensão da dinâmica dos esteróis no meio ambiente (CORDEIRO, 2006). O colesterol foi o segundo esterois mais abundante nos sedimentos do Rio Barigüi (Figura 15), sendo que no ponto P06 a concentração foi de $25,9 \mu\text{g g}^{-1}$. Além do lançamento de esgotos ser visivelmente observado, o colesterol também é abundante em praticamente toda fauna e flora.

Como podemos observar na Tabela 10, os valores obtidos para o colesterol estão acima dos citados na literatura para áreas contaminadas. Para amostras de sedimento de uma região bastante impactada da Itália foram encontrados valores entre $0,82$ e $5,9 \mu\text{g g}^{-1}$ (FATTORE *et al.*, 1996). Já Braun (2006), encontrou, para o Complexo Estuarino de Paranaguá, concentrações que variaram de $0,09$ a $4,47 \mu\text{g g}^{-1}$ em sedimento coletado no entorno da cidade de Paranaguá, onde são lançados efluentes domésticos *in natura*.

No ponto P06 nota-se também uma abundância relativa da coprostanona, o que, segundo Grimalt *et al.*, (1990) é um indicativo de alto grau de poluição fecal. A coprostanona também é um esterois fecal, porém produzido em menor quantidade que o coprostanol na biotransformação do colesterol, sendo um produto intermediário da

conversão do colesterol em coprostanol (GRIMALT *et al.*, 1990). A coprostanona foi encontrada em concentrações variando entre 0,7 à 120 g g^{-1} em sedimentos da baía de Barcelona, claramente os sedimentos em torno da baía apresentaram valores de concentrações de coprostanona menores, por outro lado os maiores valores foram encontrados em locais muito poluídos (GRIMALT *et al.* 1990).

Com exceção do P01 (0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$), as concentrações de coprostanona nas demais estações amostrais estão na faixa das concentrações encontradas em áreas de despejo de esgoto doméstico. Ressalta-se a alta concentração encontrada no P06 (43,4 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Observando a Figura 16, nota-se que os esteróis de origem fecal (coprostanol, epicoprostanol e coprostanona) respondem por até 75% do total de esteróis quantificados nas amostras. No ponto P06, especialmente, entende-se claramente esta alta porcentagem de esteróis fecais, já que, como mencionado anteriormente, este ponto de monitoramento encontra-se em uma área bastante impactada.

O colestanol é outro esteroide usualmente encontrado em concentrações semelhante às do colesterol, embora em níveis ligeiramente menores (MUDGE e NORRIS, 1997). Este esteroide pode ser produzido por organismos fitoplanctônicos e também como um intermediário nas transformações do colesterol. O colestanol foi detectado em todas as amostras deste estudo, sendo a estação amostral com nível mais alto a P06 (24,1 $\mu\text{g g}^{-1}$).

A utilização da concentração de esteróis não pode ser considerada como parâmetro conclusivo, porém sugere uma possível introdução fecal que pode ser melhor avaliada a partir de razões específicas entre esteróis e estanoles. Diversos índices considerando razões de concentração de diferentes esteróis podem ser utilizados na avaliação do grau de impacto do ecossistema (CORDEIRO, 2006).

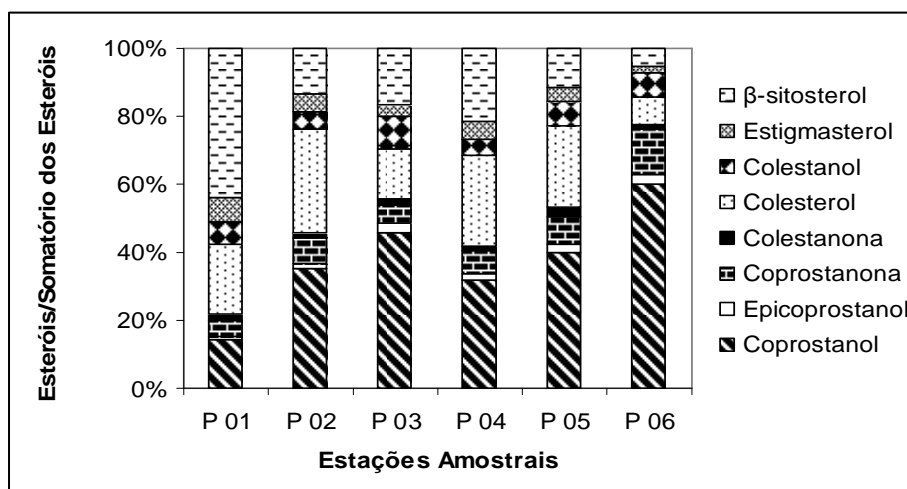


FIGURA 16 – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

Neste trabalho, foram calculados diversos índices encontrados na literatura (Tabela 11). Os resultados encontrados para o sedimento coletado encontram-se na Tabela 12.

TABELA 11 - PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO POR ESGOTO UTILIZANDO ESTERÓIS.

| Parâmetros de avaliação | Crítérios | Fonte |
|---|--|------------------------------|
| coprostanol | > 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ → contaminado | GRIMALT <i>et al.</i> , 1990 |
| % (cop+e-cop) / Ols-totais | > 50 % → fortemente contaminado | VENKATESAN e KAPLAN, 1990 |
| cop / e-cop | > 0,90 → contaminado | VENKATESAN e SANTIAGO, 1989 |
| e-cop / cop | < 0,2 → efluente não tratado > 0,8 → efluente tratado | MUDGE e BEBIANNO, 1997 |
| cop / colesterol | > 1,00 → contaminado | VENKATESAN e KAPLAN, 1990 |
| cop / (cop + colestanol) | < 0,30 → não contaminado > 0,70 → contaminado | GRIMALT <i>et al.</i> , 1990 |
| cop / (colestanol + colesterol) | > 0,06 → grande influência de esgoto | WRITER <i>et al.</i> , 1995 |
| coprostanona/(coprostanona + colestanona) | 0,1 a 0,4 → não contaminado 0,5 a 1,0 → contaminado | GRIMALT <i>et al.</i> , 1990 |

cop – coprostanol; e-cop – epicoprostanol; OLS-totais – esteróis totais;

A porcentagem de coprostanol e epicoprostanol em relação ao total dos esteróis quantificados (% (cop+e-cop) / Ols-totais) permite avaliar se a área de estudo recebe elevadas descargas de esgoto (SHERWIN *et al.*, 1993). Segundo Venkatesan e Kaplan (1990), valores acima de 50 % para essa razão é indicativo de região fortemente contaminada por efluente doméstico. Considerando este critério para avaliação, os pontos P03 e P06 são os mais críticos. Os pontos P04 e P05 estão ligeiramente abaixo daquilo que poderia ser considerado como um ambiente contaminado, já os pontos P01 e P02 foram os que mostraram melhores resultados comparados com os demais. Tanto o ponto P01 como o ponto P02 estão em locais menos populosos e menos impactados.

A razão cop/e-cop proposta por Venkatesan e Santiago (1989), colabora na avaliação da poluição por esgoto em áreas que recebem esteróis de fontes animais não-humanas (MARTINS, 2001). Venkatesan e Santiago (1989), sugerem que valores para esta razão maiores que 0,90 é indicativo de regiões contaminadas por esgoto. Tendo como base essa referência, todos os pontos de coleta encontram-se contaminados. O

ponto P02, localizado no Parque Tingüi, foi o que apresentou o maior valor para a razão cop/e-cop, fato que pode ser justificado pela presença de grande quantidade de fezes de animais como a capivara, que pastam livremente ao redor do rio.

TABELA 12 – VALORES DAS RELAÇÕES BASEADAS NAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS PARA CONFIRMAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO FECAL

| Relações | P 01 | P 02 | P 03 | P 04 | P 05 | P 06 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| coprostanol ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 0,25 | 9,71 | 42,6 | 14,2 | 2,72 | 196 |
| % (cop+e-cop) / Ols-totais | 16,46 | 40,40 | 52,17 | 36,83 | 47,51 | 73,75 |
| cop / e-cop | 12,5 | 21,10 | 17,38 | 17,10 | 18,13 | 20,18 |
| e-cop / cop | 0,08 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,05 |
| cop / colesterol | 0,69 | 1,16 | 3,06 | 1,20 | 1,68 | 7,56 |
| cop / (cop + colestanol) | 0,67 | 0,86 | 0,83 | 0,86 | 0,84 | 0,89 |
| cop / (colestanol + colesterol) | 0,52 | 0,97 | 1,89 | 1,01 | 1,28 | 3,92 |
| coprostanona / coprostanona + colestanona | 0,72 | 0,82 | 0,75 | 0,85 | 0,74 | 0,88 |
| colestanol / colesterol | 0,33 | 0,18 | 0,61 | 0,19 | 0,31 | 0,93 |

cop – coprostanol; e-cop – epicoprostanol; OLS-totais – esteróis totais;

Pode-se também relacionar as concentrações de epicoprostanol e coprostanol (e-cop / cop) visando determinar se o esgoto lançado recebeu algum tratamento ou não. Razões inferiores a 0,2 indicam contaminação de sedimento por efluentes que não receberam tratamento algum. Já valores superiores a 0,8 indicam que o sedimento foi provavelmente contaminado por efluentes tratados. Dos pontos investigados todos apresentaram razão epicoprostanol/coprostanol (Tabela 12) menores do que 0,2, portanto mostra um cenário contaminado com esgotos não tratados, confirmado pelas altas concentrações de coprostanol. Martins, Fillmann e Montone (2007) confirmaram a contaminação por esgotos com razões epicoprostanol/coprostanol abaixo de 0,2 numa região estuarina do Sul do Brasil.

Outra razão proposta para indicar se determinada área é afetada por esgotos ou não é a relação coprostanol/colesterol (MUDGE e BEBBIANO, 1997). Valores elevados para esta razão (maiores que 1,0) podem estar associados a contribuições por esgotos (VENKATESAN e KAPLAN, 1990; JENG e HAN, 1996). O único ponto que não obteve valor superior ao citado foi o ponto P01 ($0,69 \mu\text{g g}^{-1}$). Já o ponto P06 apresentou o maior valor ($7,56 \mu\text{g g}^{-1}$), corroborando com os resultados das demais relações para esta estação amostral.

Grimalt *et al.*, (1990) propuseram a razão entre coprostanol e colestanol (coprostanol / coprostanol + colestanol) como uma ferramenta de avaliação da poluição de origem fecal. Valores inferiores a 0,30 são característicos de ambientes ausentes de contaminação, onde o predomínio de colestanol é associado a fontes naturais, enquanto que valores superiores a 0,70 são constatados em sedimentos altamente contaminados (Grimalti *et al.*, 1990). Já os valores intermediários (0,3-0,7) são difíceis para confirmar a poluição fecal, pois a formação de colestanol pode ser de origem biogênica ou este pode ter sua produção *in situ* através da redução do colesterol (VOLKMAN, 1986).

Fica claro, pelos resultados obtidos e apresentados na Tabela 12 que o cenário estudado, como um todo, encontra-se contaminado com poluição fecal, pois as razões encontradas estão acima do valor de referência 0,7. Com exceção do primeiro ponto (P01), em todos os outros a razão está acima de 0,8, portanto, caracterizando um ambiente poluído. O ponto P01, apesar de estar acima do valor adotado como referência para o parâmetro coprostanol, para este critério seria classificado como um ambiente não poluído.

Já a relação coprostanona/colestanona+coprostanona, serve como um índice complementar na avaliação qualitativa da contaminação fecal, principalmente quando a relação coprostanol/colestanol+coprostanol der valores intermediários, ou seja, entre 0,3 e 0,7, revelando assim a importância dos processos diagenéticos de transformação da matéria orgânica em sedimentos. Essas razões podem ser melhor entendidas observando-se a Figura 17. Por essa figura observamos que o P01, o qual parecia não contaminado a partir de outros critérios, está também contaminado como os demais.

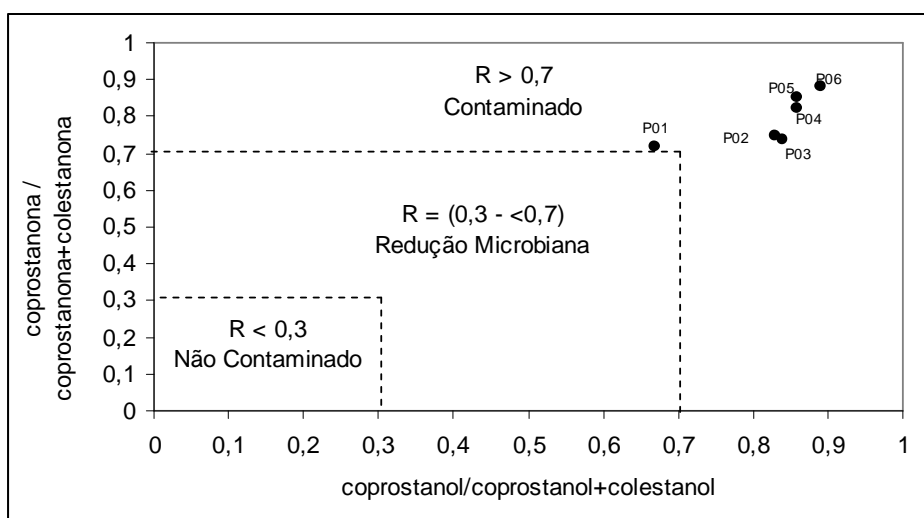


FIGURA 17 – COMPARAÇÃO DA RAZÃO ENTRE ESTANÓIS E ESTANONAS

Por fim, analisou-se a razão colestanol/colesterol, a qual aponta se ocorreu a redução microbiana de esteróis a estanois e transformações diagenéticas, que podem ocorrer tanto na coluna d'água quanto no sedimento. Valores altos para esta razão (média de 1,73) são um indicativo de que esses processos ocorreram, uma vez que o colesterol pode ser transformado em colestanol (JENG e HAN, 1996). Sendo assim, pode-se constatar que os baixos valores encontrados neste estudo para essa razão (0,18 – 0,93) são um indicativo de que os aportes biogênicos de colestanol ou a transformação desses esteróis a partir do colesterol foram pouco significativas. Em um estudo realizado por Carreira e Wagener (2003), encontrou-se valores altos para essa razão (média de 1,7) apontando uma forte ação microbiana na transformação do colestanol e do colesterol.

Na Tabela 13 pode-se encontrar uma síntese de contaminação das estações amostrais com base nas relações entre esteróis encontradas em literatura.

TABELA 13 – SÍNTESE DA CONTAMINAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS

| Relações | P 01 | P 02 | P 03 | P 04 | P 05 | P 06 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| coprostanol ($\mu\text{g g}^{-1}$) | C | C | C | C | C | C |
| % (cop+e-cop) / Ols-totais | C | C | C* | C | C | C* |
| cop / e-cop | C | C | C | C | C | C |
| e-cop / cop | C | C | C | C | C | C |
| cop / colesterol | NC | C | C | C | C | C |
| cop / (cop + colestanol) | NC | C | C | C | C | C |
| cop / (colestanol + colesterol) | C | C | C | C | C | C |
| coprostanona / coprostanona + colestanona | C | C | C | C | C | C |

cop – coprostanol; e-cop – epicoprostanol; OLS-totais – esteróis totais;

C – Contaminado; NC – Não Contaminado; C* - Fortemente Contaminado.

Esteróis de origem natural.

Campesterol, -sitosterol e estigmasterol estão presentes em grandes quantidades nas plantas sendo que a presença destes compostos em ambientes aquáticos pode ser associado à matéria orgânica de origem terrestre (Volkman *et al.*, 1998). Segundo Volkman (1986) a razão campesterol:estigmasterol: -sitosterol pode revelar a origem destes compostos presentes na matéria orgânica. Razões do tipo 1:1,4:4,0 ou 1:1,6:6,6, indicam o predomínio de fontes terrestre na composição da matéria orgânica sedimentar.

Nas amostras de sedimento analisadas foi identificada a presença de estigmasterol e β -sitosterol. O campesterol não foi encontrado nas amostras de sedimento, portanto a razão acima não pode ser utilizada. A presença de β -sitosterol em amostras de sedimento podem ser associado com a poluição doméstica devido à presença deste esterol na composição de óleos vegetais utilizados nos processos de cocção. Geralmente os óleos vegetais usados são descartados nos efluentes domésticos (JENG e HAN, 1994; FROEHNER e MARTINS, 2007). As fontes mais prováveis de estigmasterol e β -sitosterol encontrados nos sedimentos analisados são de fonte terrestre.

Na Tabela 10 pode-se observar que os valores de β -sitosterol variaram de 0,77 a 17,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, o que juntamente com a concentração dos outros esteróis, como o coprostanol, confirmam o lançamento de esgotos domésticos. Martins *et al.* (2007) encontraram valores de 700 $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de sedimento marinho e atribuíram que a origem deste composto é terrestre.

7 CONCLUSÃO

Este trabalho é o primeiro a avaliar a poluição fecal através de bioindicadores como o coprostanol, no Rio Barigüi. Sabe-se que esse rio sofre interferência humana. Isso fica ainda mais visível pelos resultados encontrados neste trabalho. As concentrações dos esteróis quantificados estão acima do que é considerado limite pela literatura consultada. Percebeu-se que quanto maior a interferência antrópica maior a concentração de esteróis encontrada, sendo que para as regiões de maior interferência humana os esteróis de origem fecal estavam presentes em maior quantidade quando comparado ao total de esteróis analisados.

O uso do coprostanol como bioindicador é reforçado neste estudo, visto que, analisando os casos extremos de poluição, P01 e P06, nota-se que no primeiro ponto onde as análises físico-químicas resultaram os menores valores para o nitrogênio, fósforo e metais, também os esteróis, principalmente os de origem fecal, tiveram seus menores valores para este ponto. Já o ponto 06, que visualmente é o mais impactado e contaminado, apresentou os maiores valores para a maioria das análises físico-químicas, concordando com esses resultados temos neste ponto as maiores concentrações para todos os esteróis.

A partir dos dados de coprostanol e das razões envolvendo os esteróis, verificou-se que o ponto P01, apresentado em outros trabalhos como não poluído, está também contaminado, refletindo lançamentos de efluente domésticos no local e/ou proximidade. Também, a partir das razões dos esteróis pode-se dizer que o esgoto lançado não sofreu tratamento. Analisando a relação e-cop/cop constatou-se que todos os pontos investigados apresentaram valores inferiores a 0,2 para essa relação, mostrando, portanto, um cenário contaminado com esgotos não tratados, isso é confirmado pelas altas concentrações de coprostanol encontradas nas estações amostrais.

Finalmente, a composição granulométrica mostrou que o maior teor de carbono orgânico foi encontrado nos sedimentos cuja composição era dominada por silte e argila. O mesmo é válido para os metais, pois como visto, com exceção do ponto P01 (com maior teor de areia), as demais estações amostrais possuem capacidade similar em agregar esses compostos.

8 RECOMENDAÇÕES

- Avaliação espaço-temporal da poluição fecal do rio Barigüi através dos bioindicadores propostos;
- Estudos sobre a degradação dos esteróis para compreensão de sua origem;
- Estabelecimento de maior quantidade de estações amostrais dentro do lago do Parque Barigüi para a compreensão da distribuição do coprostanol.
- Testemunho de sedimento para avaliação do histórico da poluição fecal, e sua evolução nos últimos anos.

REFERÊNCIAS

- ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M.; TOMMASI, L. R. Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos. **Revista de Geologia**, v. 19, n. 2, p. 253-261, 2006.
- ALVES, J. do P. H.; PASSOS, E. de A.; GARCIA, C. A. B. Metals and acid volatile sulfide in sediment cores from the Sergipe River Estuary, Northeast, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 748-758, 2007.
- APHA, AWWA e WPC. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 th. Ed. Washington, DC:APHA, 1999.
- AZEVEDO, D.A. A preliminary investigation of polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 97-106, 2003.
- BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.
- BRASIL. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes**. Métodos oficiais. Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV), 1983. 104 p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 23 de agosto de 2007.
- BRAUN, J. A. F. **Uso de esteróides na avaliação de aportes antrópicos e naturais da matéria orgânica no Complexo Estuarino de Paranaguá**. Rio Grande, 2006. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- BURONE, L.; MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, ^a M. S.; RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Solgraf, v. 75, n. 1, p. 77-90, 2003.
- BURTON, G. A. Assessing contaminated aquatic sediments. **Environmental Science & Technology**, 26: 1862 – 1863, 1992.
- CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N. da; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, CCME EPC-98E. Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of

Aquatic Life, 1998. Disponível em:
http://www.ccme.ca/assets/pdf/sedqg_summary_table.pdf.

CARREIRA, R. S. **Investigação sobre o acréscimo da estocagem de carbono em ambientes fertilizados pela ação antropogênica: a Baía de Guanabara como modelo.** Rio de Janeiro, 2000. Tese (Doutorado em Química Analítica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 200 p.

CARREIRA, R.; WAGENER A. de L. R.; FILEMAN, T.; READMAN, J. W. Distribuição de coprostanol (5 β (H)-coleston-3 β -ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 37-42, 2001.

CESAR, A.; CHOUERI, R. B.; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C. D. S.; SANTOS, A. R.; ABESSA, D. M. S.; DELVALLS, T. A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). **Environment International**, v. 33, p. 429-435, 2007.

CHALAUX, N.; TAKADA, H.; BAYONA, J. M. Molecular markers in Tokyo Bay sediment: sources and distribution. **Marine Environmental Research**, v. 40, p. 77-92, 1995.

CHANG, E. E.; CHIANG, P. C.; LU, P. H.; KO, Y. W. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods. **Chemosphere**, v. 45, p. 91-99, 2001.

CHAPMAN, P. M. Current approaches to developing sediment quality criteria. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, p. 589-599, 1989.

CHOI, S. M.; KWAN, S. Y.; WONG, C. M. Studies of Coprostanol (5 β -Cholestan-3 β -ol) in Environmental Samples by Tandem Mass Spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 53, n. 8, p. 54-64, 1996.

CITAC/EURACHEM GUIDE. **Guide to quality in analytical chemistry.** Prepared jointly by: CITAC (The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) and EURACHEM (A Focus for Analytical Chemistry in Europe), 57 p., 2002.

CORDEIRO, L. G. M. S. **Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçú-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ).** Rio de Janeiro, 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

DATTA, D. K.; GUPTA, L. P.; SUBRAMANIAN, V. Distribution of C, N and P in the sediment of the Ganges – Brahmaputra – Meghna river system in the Bengal basin. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 75-82, 1999.

DIAS, J. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos – uma introdução à oceanografia geológica. Disponível em:
<http://w3.ualg.pt/%7Ejcdias/JAD/indexeB.html>. Acessado: 06/08/2007

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Solos/Embrapa Informática Agropecuária/Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.

EPA (Environmental Protection Agency - USA), Acid digestion of sediments, sludges e soils; Method 3050B, 1996.

ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência: FINEP, 1988.

FATTORE, E.; BENFENATI, E.; MARELLI, R.; COOLS, E.; FANELLI, R. Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy. **Chemosphere**, v. 33, p. 2383-2393, 1996.

FILL, H. D.; SANTOS, I. dos; FERNANDES, C.; TOCZECK, A.; OLIVEIRA, M. F. de. **Balanco Hídrico da Bacia do Rio Barigüi, PR**. R. RA´E GA, Curitiba: Editora UFPR, n. 9, p. 59-67, 2005.

FILL, H. D.; SANTOS, I. **Projeto PEN-04 - Modelagem Hidrológica e Ambiental de Bacias Hidrográficas**. Relatório Final. Curitiba, 2002.

FITZSIMONS, M. F.; RASHID, M. K. A.; RILEY, J. P.; WOLFF, G. A. Aminopropanone as a marker for raw sewage in natural waters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 5, p. 306-312, 1995.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição de sedimentos da Bacia do Rio Barigüi. **Química Nova**, Aceito, 2007.

FURTADO, A. L. dos S.; PETRUCIO, M. M. (1998) **Concentração de nitrogênio e fósforo na coluna d'água da Lagoa Imboassica**. Em: ESTEVES, F. A., Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ).

GILLI, G.; ROVERE, R.; TRAVERSI, D.; SCHILIRO, T.; PIGNATA, C. Faecal sterols determination in wastewater and surface water. **Journal of Chromatography B**, n. 843, p. 120–124, 2006.

GONÇALVES, M. F. **Varição temporal e especial da poluição por metais pesados (Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) na Bacia do Rio Barigüi e identificação de suas fontes pontuais**. Curitiba, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná.

GONZÁLEZ-OREJA, J. A. e SAIZ-SALINAS. J. I. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of fecal sterols analysis, **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, p. 868-875, 1998.

GREEN, G. e NICHOLS, P. D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants. **Antarctic Science**, v. 7, p. 137-144, 1995.

GRIMALT, J. O.; FERNÁNDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBALGÉS, J. Assessment of fecal sterols and ketones as indicator of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, v. 24, p. 357-363, 1990.

ISOBE, K. O.; TARAO, M.; ZAKARIA, M. P.; CHIEM, N. H.; MINH, L. Y.; TAKADA, H. 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, 2002.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

JENG, W. L.; HAN, B. C. Coprostanol in a sediment core from the anoxic Tan-Shui Estuary, Taiwan. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 42, p. 727-735, 1996.

KAWAKAMI, S. K.; MONTONE, R. C. An efficient ethanol-based analytical protocol to quality fecal steroids in marine sediments. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 226-232, 2002.

LEEMING, R.; NICHOLS, P. D. Concentrations of coprostanol that correspond to existing bacterial indicator guideline limits. **Water Research**. v. 30, n. 12, p. 2997-3006, 1996.

LI, D.; SHIM, W. J.; DONG, M.; OH, S. H. H. Application of nonylphenol and coprostanol to identification of industrial and fecal pollution in Korea. **Marine Pollution Bulletin**, 2006.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LOURENÇO, R.A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

MADUREIRA, L. A. S.; MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 725-734, 2004.

MALDONADO, C.; VENKATESAN, M. I.; PHILLIPS, C. R.; BAYONA, J. M. Distribution of Trialkylamines and Coprostanol in San Pedro Shelf Sediments Adjacent to a Sewage Outfall. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 8, p. 680-687, 2000.

MARINS, R. V.; LACERDA, L. D. de. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental Nordeste Oriental do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, v. 20, n. 1, p. 120-132, 2006.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J. de; ROCHA, C. A. S. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe – Costa Nordeste Oriental Brasileira. **Química Nova**, v. 30, n. 05, p. 1208-1214, 2006.

MARTINS, C. C.; VENKATESAN, M. I.; MONTONE, R. C. Sterols and linear alkylbenzenes (LABs) in marine sediments from Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands. **Antarctic Science**, v. 14, n. 3, p. 244-252, 2002.

MARTINS, C. C.; Fillmann, G.; Montone, R. C. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 1, p. 106-115, 2007.

McCALLEY, D. V.; COOKE, M.; NICKLESS, G. Effect of sewage treatment on faecal sterols. **Water Research**, v. 15, p. 1019-1025, 1981.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos do Lago Paranoá – DF. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 812-820, 2003.

MUDGE, S. M. e BEBIANNO, M. J. Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 3, p. 163-170, 1997.

MUDGE, S. M. e NORRIS, C. E. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U. K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. **Marine Chemistry**, v. 57, p. 61-84, 1997.

MUDGE, S. M. e SEGUEL, C. G. Organic Contamination of San Vicente Bay, Chile. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 1011-1021, 1999.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Guanabara Koogan, 1988.

OSÓRIO, V. K. L.; OLIVEIRA, W. de. Polifosfatos em detergentes em pó comerciais. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 700-708, 2001.

PEREIRA, L. L.; FREIRE, G. S. S.; AGUIAR, P. F.; FERNANDES, D.; GOMES, D. F. Geoquímica dos sedimentos lacustres – lagoas de Paripueira e do Sal no município de Beberibe – CE. **Revista de Geologia**, v. 19, n. 2, p. 215-223, 2006.

PETRUCIO, M. M., FARIA, B. M., (1998) **Concentrações de carbono orgânico, nitrogênio total e fósforo disponível no sedimento das Lagoas Cabiúnas e Comprida**. Em: ESTEVES, F. A., Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ).

PORTO FILHO, E. **A geomorfologia e o manejo do ecossistema**. Geosul: Florianópolis, 1996.

PRATT, C. **Investigations into faecal sterols and *E. coli* as indicators of sewage and non-sewage inputs into a subtropical estuarine embayment system in South Eastern QLD, Australia**. Queensland, 2005. Tese (Doctor of Philosophy) – Department of Environmental and Applied Sciences, Griffith University.

CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura. PROJETO POLÍTICAS PÚBLICAS FAPESP – QUALIDADE DA ÁGUA DA SUB-BACIA DO RIO CORUMBATAÍ, Piracicaba – SP.

QIAN, Y.; JACKSON, T. **Standard operating procedures from geochemical and environmental research group**. TAMU: college Stations, USA, 1997.

RATHA, D. S. e SAHU, B. K. Source and distribution of metals in urban soil of Bombay, India, using multivariate statistical techniques. **Environmental Geology**, v. 22, p. 276-285, 1993.

RUTTENBERG, K. C. e GOÑI, M. A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $d^{13}C_{oc}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. **Marine Geology**, v. 139, p. 123-145, 1997.

SAIZ-SALINAS, J. I. e GONZÁLEZ-OREJA, J. A. Coprostanol levels and organic enrichment in sediments of the Bilbao estuary (north of Spain). **Oceanologica Acta**, v. 21, n. 2, p. 319-324, 1998.

SALIOT, A.; LAUREILLAND, J.; SCRIBE, P.; SICRE, M. A. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. **Marine Chemistry**, v. 36, p. 233-248, 1991.

SANTOS, B. F. **Avaliação do nível de contaminação por esgotos domésticos na Baía de todos os Santos através do uso do coprostanol**. Salvador, 1997 Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia.

SHERWIN, M. R.; VAN VLEET, E. S.; FOSSATO, V. U.; DOLCI, F. Coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 9, p. 501-507, 1993.

SILVA, I.S., TOLEDO, M.C.M. Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê – região de Pirapora do Bom Jesus, SP. **Geochimica Brasiliensis** 11(3): 243-259, 1997.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais**: experimentos de campo e laboratório. São Carlos, 2003. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SUBRAMANIAN, V.; MOTURI, M. C. Z.; RAWAT, M. Distribution and partitioning of phosphorus in solid waste and sediments from drainage canals in the industrial belt of Delhi, India. **Chemosphere**, v. 60, p. 237-244, 2005.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1973.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1973.

SUREHMA, estudo da Bacia Hidrográfica do Rio Barigüi. Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente – SUREHMA, 1986.

TAKADA, H. e EGANHOUSE, R. P. Molecular markers of anthropogenic waste. In: **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**; Meyers, R. A., Ed. John Wiley e Sons; New York, p. 2883-2940, 1998.

VENKATESAN, M. I. e KAPLAN, I. R. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, southern California. **Environmental Science and Technology**, v. 24, p. 208–214, 1990.

VENKATESAN, M. I.; SANTIAGO, C. A. Sterols in oceans sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. **Marine Biology**, v. 102, p. 431-437, 1989.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, p. 83-99, 1986.

VOLKMAN, J. K. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 139-159, 2005.

WALKER, R. W.; WUN, C. K.; LITSKY, W. Coprostanol as an indicator of fecal pollution. **Critical Reviews Environmental Control**, v. 12, p. 91-112, 1982.

WETZEL, R. G. **Limnology**. 2^o ed. United State of America – Philadelphia: Saunders College Publishing, 1983, 860 p.

WRITER, J. H.; LEENHEER, J. A.; BARBER, L. B.; AMY, G. L.; CHAPRA, S. C. Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol. **Water Research**, v. 29, n. 6, p. 1427-1436, 1995.

ZWIRTES, I. R. **Uso da geocronologia e da distribuição de lipídios e fósforo na reconstituição histórica dos sedimentos da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

APÊNDICE 1 – ESTAÇÕES AMOSTRAIS

FIGURA 1 A – P 01 ALMIRANTE TAMANDARÉ



FIGURA 1 B – P 02 PARQUE TINGUI



FIGURA 1 C – P 03 ENTRADA DO PARQUE BARIGÜI



FIGURA 1 D – P 04 PONTE DO LAGO BARIGÜI



FIGURA 1 E – P 05 LAGO BARIGUI



FIGURA 1 F – P 06 PONTE DA CAXIMBA



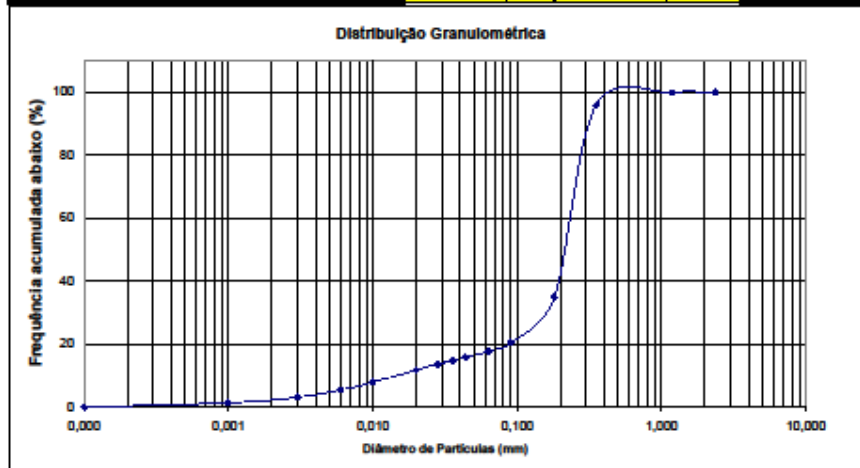
APÊNDICE 2 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 01



**RESULTADOS DE ANÁLISE
GRANULOMÉTRICA INTEGRADA
POR PENEIRAMENTO E DIFRAÇÃO DE LASER**

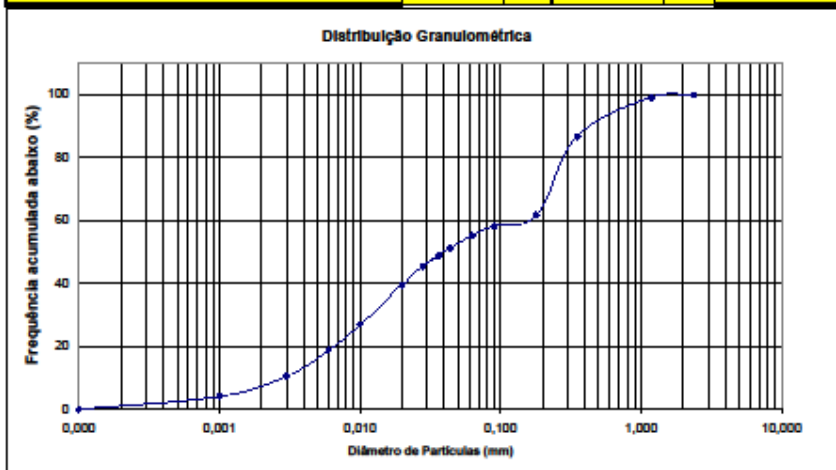


| | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------|
| Cliente: | Raquel/Martiane | | Peneiramento | Integrado | |
| Material: | Sedimento de rio | | Equipamento | Peneiras Bertel(80) + Laser Cilas 1084 | |
| Nº Lamir | 182/07 A | | Tempo de Ultrassom | 80 segundos | |
| Nome da Amostra | P1 | | Técnico | Elisiane R. Pasolini | |
| Massa Inicial (g): | 200,00 | | Data: | 12/7/01 | |
| MALHAS (TYLER) | ABERTURA (mm) | MASSA RETIDA (g) | % PESO | % ACUMULADA ACIMA | % ACUMULADO ABAIXO |
| 8 | 2,380 | 0,26 | 0,13 | 0,13 | 99,88 |
| 14 | 1,180 | 0,19 | 0,10 | 0,22 | 99,78 |
| 42 | 0,355 | 7,99 | 4,00 | 4,22 | 95,78 |
| 80 | 0,180 | 121,77 | 60,89 | 65,10 | 34,90 |
| 170 | 0,090 | 28,81 | 14,40 | 79,60 | 20,60 |
| 250 | 0,063 | 6,60 | 2,76 | 82,26 | 17,76 |
| 325 | 0,044 | 4,03 | 2,02 | 84,27 | 16,73 |
| 400 | 0,038 | 1,83 | 0,91 | 85,18 | 14,82 |
| 600 | 0,028 | 2,68 | 1,28 | 86,47 | 13,63 |
| 855 | 0,020 | 3,82 | 1,81 | 88,27 | 11,73 |
| | 0,010 | 7,60 | 3,76 | 92,03 | 7,97 |
| | 0,008 | 4,93 | 2,48 | 94,49 | 6,61 |
| | 0,006 | 4,77 | 2,39 | 96,88 | 3,12 |
| | 0,001 | 3,67 | 1,79 | 98,68 | 1,34 |
| menor 0,001 | 0,000 | 2,87 | 1,34 | 100,00 | 0,00 |
| MASSA FINAL (g): 200,00 | | | finos abaixo #80 -micrometros | | |
| | | | Diametro 10% | 3,44 | Diametro 90% 186,0 |
| | | | Diametro 50% | 69,8 | Diametro médio 73,88 |
| | | | | | Prof. JM Reis Neto |
| | | | | | Coord. LAMIR |



APÊNDICE 3 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 02

| UFPR | | RESULTADOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA INTEGRADA POR PENEIRAMENTO E DIFRAÇÃO DE LASER | | | | LAMIR |
|--------------------|------------------|---|-------------------------------|--|--------------------|---------|
| Cliente: | Raquel/Marlane | Peneiramento | | Integrado | | |
| Material: | Sedimento de Rio | Equipamento | | Peneiras Bertel(80) + Laser Cilas 1084 | | |
| Nº Lamir | 192/07 B | Tempo de Ultracom | | 90 segundos | | |
| Nome da Amostra | P2 | Téonloa | | Elislane R. Pescini | | |
| Massa Inicial (g): | 200,00 | Data: | | | | 12/7/01 |
| MALHAS (TYLER) | ABERTURA (mm) | MASSA RETIDA (g) | % PESO | % ACUMULADA ACIMA | % ACUMULADO ABAIXO | |
| 8 | 2,360 | 0,66 | 0,28 | 0,28 | 99,73 | |
| 14 | 1,180 | 1,64 | 0,77 | 1,06 | 98,98 | |
| 42 | 0,356 | 24,73 | 12,37 | 13,41 | 88,68 | |
| 80 | 0,180 | 49,92 | 24,96 | 38,37 | 61,83 | |
| 170 | 0,090 | 7,00 | 3,50 | 41,87 | 68,13 | |
| 250 | 0,063 | 8,08 | 3,04 | 44,91 | 66,08 | |
| 325 | 0,044 | 8,21 | 4,10 | 48,01 | 60,88 | |
| 400 | 0,038 | 4,38 | 2,19 | 51,21 | 48,79 | |
| 600 | 0,028 | 7,08 | 3,54 | 54,76 | 46,26 | |
| 836 | 0,020 | 11,62 | 5,78 | 60,61 | 39,48 | |
| | 0,010 | 26,01 | 12,60 | 73,01 | 26,99 | |
| | 0,008 | 18,10 | 8,95 | 81,06 | 18,94 | |
| | 0,003 | 18,83 | 8,31 | 89,37 | 10,83 | |
| | 0,001 | 13,96 | 6,63 | 96,90 | 4,10 | |
| menor 0,001 | 0,000 | 8,20 | 4,10 | 100,00 | 0,00 | |
| MASSA FINAL (g): | | 200,00 | finos abaixo 480 -micrometros | | | |
| | | | Diametro 10% | 1,01 | Diametro 90% | 20,8 |
| | | | Diametro 50% | 6,63 | Diametro médio | 8,72 |
| | | | | | Prof. JM Reis Neto | |
| | | | | | Coord. LAMIR | |



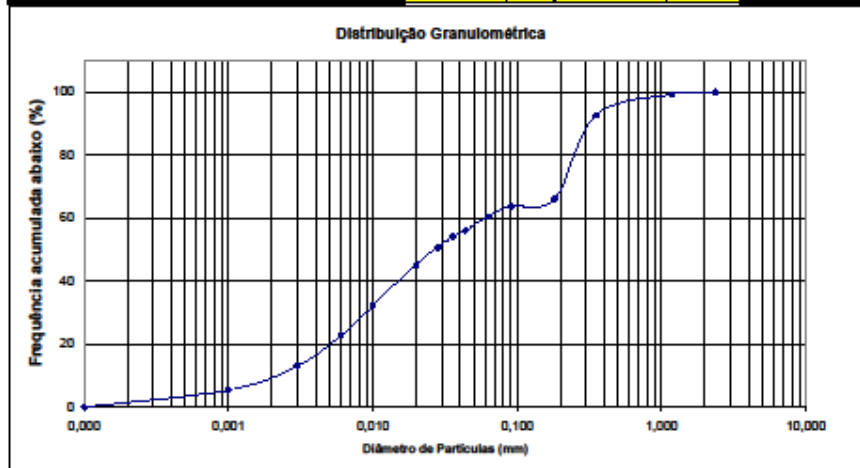
APÊNDICE 4 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 03



**RESULTADOS DE ANÁLISE
GRANULOMÉTRICA INTEGRADA
POR PENEIRAMENTO E DIFRAÇÃO DE LASER**

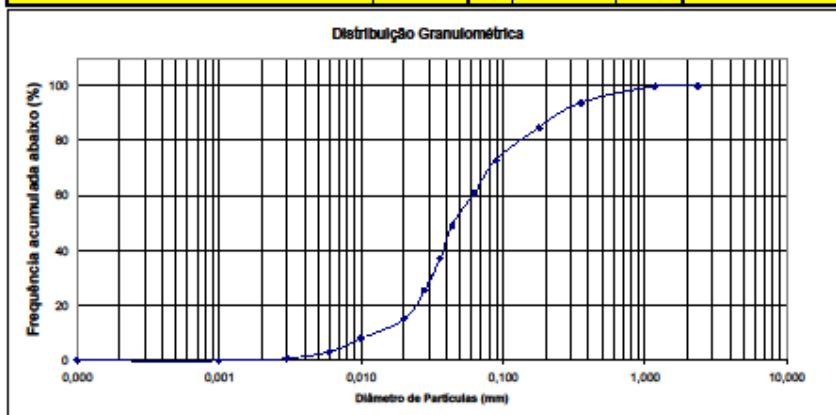


| | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------------|--|---------------------------|-------|
| Cliente: | Raquel/Martiane | | Peneiramento | Integrado | | |
| Material: | Sedimento de rio | | Equipamento | Peneiras Bertel(80) + Laser Cilas 1084 | | |
| Nº Lamir | 182/07 C | | Tempo de Ultrassom | 80 segundos | | |
| Nome da Amostra | P3A | | Técnico | Elisiane R. Pasolini | | |
| Massa Inicial (g): | 200,00 | | Data: | 12/7/01 | | |
| MALHAS (TYLER) | ABERTURA (mm) | MASSA RETIDA (g) | % PESO | % ACUMULADA ACIMA | % ACUMULADO ABAIXO | |
| 8 | 2,380 | 0,28 | 0,13 | 0,13 | 99,87 | |
| 14 | 1,180 | 1,32 | 0,66 | 0,79 | 99,21 | |
| 42 | 0,355 | 13,28 | 6,63 | 7,42 | 92,58 | |
| 80 | 0,180 | 52,85 | 26,48 | 33,90 | 86,11 | |
| 170 | 0,090 | 4,84 | 2,42 | 38,31 | 83,69 | |
| 250 | 0,063 | 6,68 | 3,34 | 38,65 | 80,35 | |
| 325 | 0,044 | 8,59 | 4,30 | 43,95 | 56,05 | |
| 400 | 0,038 | 4,14 | 2,07 | 46,02 | 53,98 | |
| 600 | 0,025 | 6,70 | 3,35 | 49,37 | 50,63 | |
| 855 | 0,020 | 11,33 | 5,67 | 55,04 | 44,96 | |
| | 0,010 | 25,88 | 12,83 | 67,87 | 32,13 | |
| | 0,008 | 18,39 | 9,20 | 77,08 | 22,92 | |
| | 0,005 | 19,82 | 9,81 | 86,87 | 13,13 | |
| | 0,001 | 15,35 | 7,67 | 94,55 | 5,45 | |
| menor 0,001 | 0,000 | 10,81 | 5,45 | 100,00 | 0,00 | |
| MASSA FINAL (g): 200,00 | | | finos abaixo #80 -micrometros | | | |
| | | | Diametro 10% | 1,41 | Diametro 90% | 58,2 |
| | | | Diametro 50% | 10,61 | Diametro médio | 20,88 |
| | | | | | Prof. JM Reis Neto | |
| | | | | | Coord. LAMIR | |



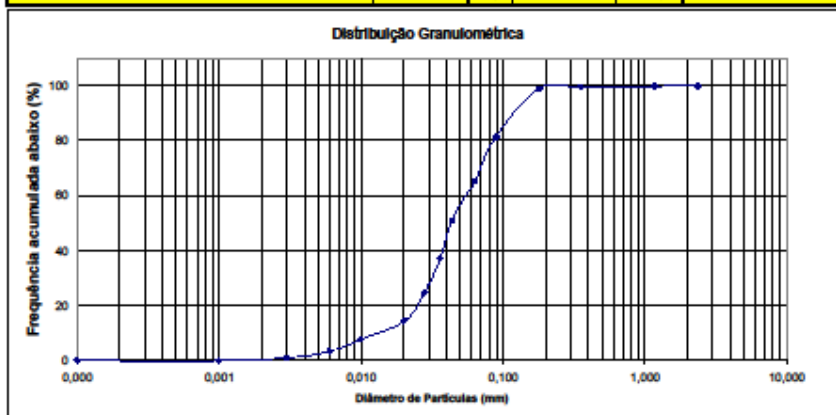
APÊNDICE 5 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 04

| UFPR | | RESULTADOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA INTEGRADA POR PENEIRAMENTO E DIFRAÇÃO DE LASER | | | | LAMIR |
|--------------------|---------------------------|---|--|-------------------|--------------------|-------|
| Cliente: | Raquel/Mariane | Peneiramento | Integrado | | | |
| Material: | Sedimento de fundo de rio | Equipamento | Peneiras Bertel(80) + Laser Citas 1004 | | | |
| Nº Lamir | 192/07 L | Tempo de Ultrassom | 60 segundos | | | |
| Nome da Amostra | Ponte do Parque Barigui | Técnica | Elisiane R. Pescini | | | |
| Massa Inicial (g): | 200,00 | Data: | 6/9/07 | | | |
| MALHAS (TYLER) | ABERTURA (mm) | MASSA RETIDA (g) | % PESO | % ACUMULADA ACIMA | % ACUMULADO ABAIXO | |
| 8 | 2,360 | 0,35 | 0,04 | 0,04 | 99,96 | |
| 14 | 1,180 | 1,73 | 0,21 | 0,25 | 99,75 | |
| 42 | 0,355 | 50,57 | 5,99 | 6,24 | 93,76 | |
| 80 | 0,180 | 76,83 | 9,11 | 15,35 | 84,65 | |
| 170 | 0,090 | 100,00 | 11,85 | 27,20 | 72,80 | |
| 250 | 0,063 | 100,00 | 11,85 | 39,05 | 60,95 | |
| 325 | 0,044 | 100,00 | 11,85 | 50,90 | 49,10 | |
| 400 | 0,036 | 100,00 | 11,85 | 62,76 | 37,24 | |
| 500 | 0,028 | 98,07 | 11,62 | 74,38 | 25,62 | |
| 635 | 0,020 | 87,89 | 10,42 | 84,80 | 15,20 | |
| | 0,010 | 59,47 | 7,05 | 91,84 | 8,16 | |
| | 0,006 | 40,30 | 4,78 | 96,62 | 3,38 | |
| | 0,003 | 21,68 | 2,57 | 99,19 | 0,81 | |
| | 0,001 | 6,83 | 0,81 | 100,00 | 0,00 | |
| menor 0,001 | 0,000 | 0,00 | | | | |
| MASSA FINAL (g): | | 843,72 | micrometros | | | |
| | | | Diametro 10% | 1,36 | Diametro 90% | 21,1 |
| | | | Diametro 50% | 7,82 | Diametro médio | 9,78 |
| | | | Prof.ª M. Reis Neto | | | |
| | | | Coord. LAMIR | | | |



APÊNDICE 6 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 05

| UFPR | | RESULTADOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA INTEGRADA POR PENEIRAMENTO E DIFRAÇÃO DE LASER | | | | LAMIR |
|--------------------|---------------------------|---|--------------|--|--------------------|-------|
| Cliente: | Raquel/Mariane | Peneiramento | | Integrado | | |
| Material: | Sedimento de fundo de rio | Equipamento | | Peneiras Bertel(80) + Laser Cilas 1004 | | |
| Nº Lamir | 192/07 G | Tempo de Ultrassom | | 60 segundos | | |
| Nome da Amostra | P3 | Técnica | | Elisiane R. Pescini | | |
| Massa Inicial (g): | 200,00 | Data: | | 6/9/07 | | |
| MALHAS (TYLER) | ABERTURA (mm) | MASSA RETIDA (g) | % PESO | % ACUMULADA ACIMA | % ACUMULADO ABAIXO | |
| 8 | 2,360 | 0,31 | 0,06 | 0,06 | 99,94 | |
| 14 | 1,180 | 0,50 | 0,09 | 0,14 | 99,86 | |
| 42 | 0,355 | 1,41 | 0,25 | 0,40 | 99,60 | |
| 80 | 0,180 | 4,89 | 0,88 | 1,27 | 98,73 | |
| 170 | 0,090 | 97,03 | 17,37 | 18,64 | 81,36 | |
| 250 | 0,063 | 89,74 | 16,06 | 34,70 | 65,30 | |
| 325 | 0,044 | 80,59 | 14,42 | 49,13 | 50,87 | |
| 400 | 0,036 | 76,25 | 13,65 | 62,77 | 37,23 | |
| 500 | 0,028 | 69,27 | 12,40 | 75,17 | 24,83 | |
| 635 | 0,020 | 58,02 | 10,38 | 85,56 | 14,44 | |
| | 0,010 | 36,61 | 6,55 | 92,11 | 7,89 | |
| | 0,006 | 24,78 | 4,44 | 96,55 | 3,45 | |
| | 0,003 | 13,86 | 2,48 | 99,03 | 0,97 | |
| | 0,001 | 5,44 | 0,97 | 100,00 | 0,00 | |
| | menor 0,001 | 0,00 | | | | |
| MASSA FINAL (g): | | 598,70 | micrometros | | | |
| | | | Diametro 10% | 2,12 | Diametro 90% | 63,7 |
| | | | Diametro 50% | 15,78 | Diametro médio | 24,69 |
| | | | | | Prof. JM Reis Neto | |
| | | | | | Coord. LAMIR | |



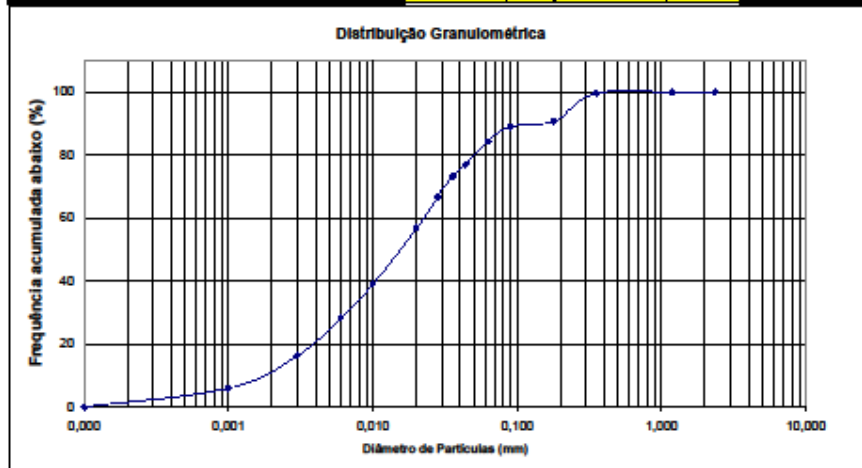
APÊNDICE 7 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA P 06



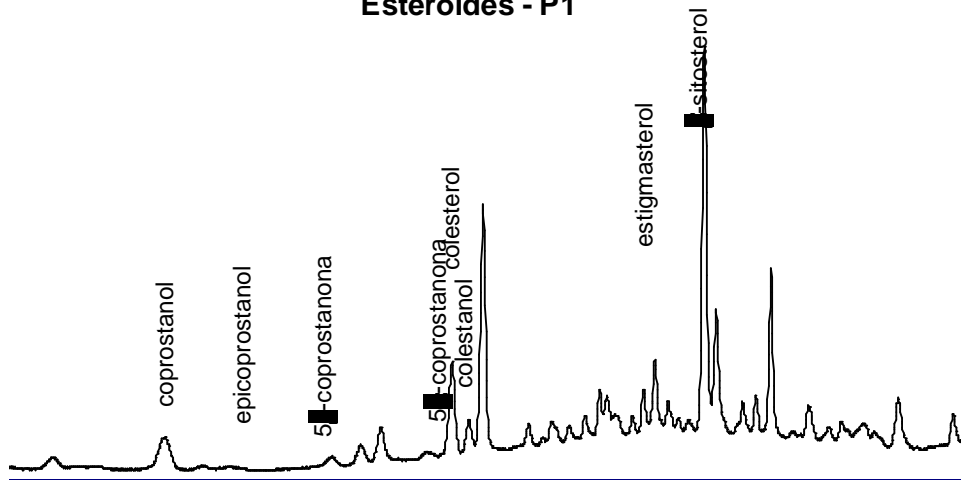
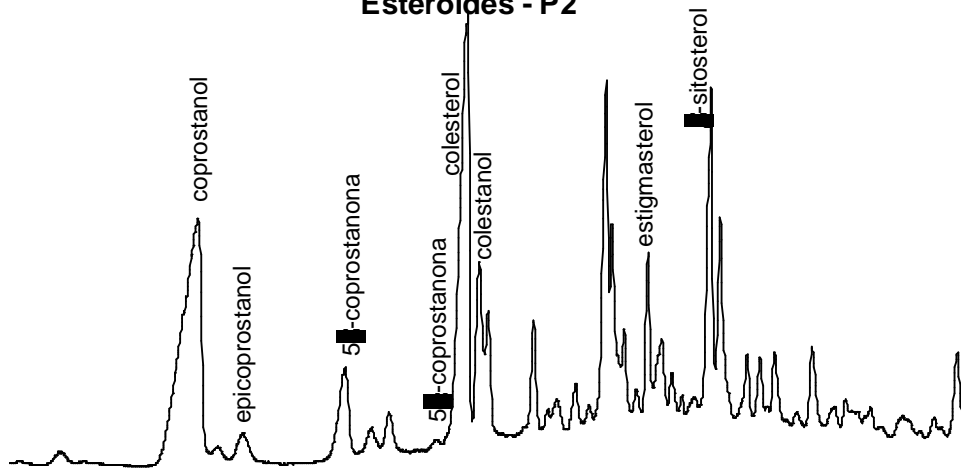
**RESULTADOS DE ANÁLISE
GRANULOMÉTRICA INTEGRADA
POR PENEIRAMENTO E DIFRAÇÃO DE LASER**

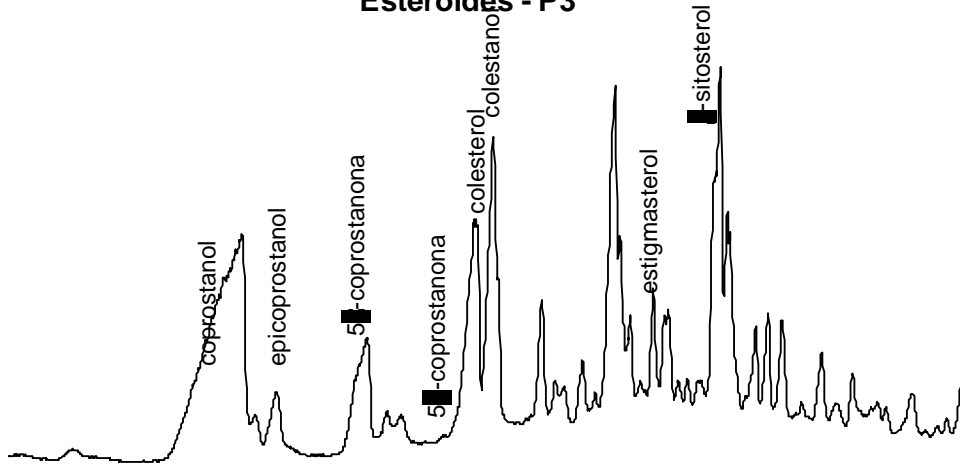
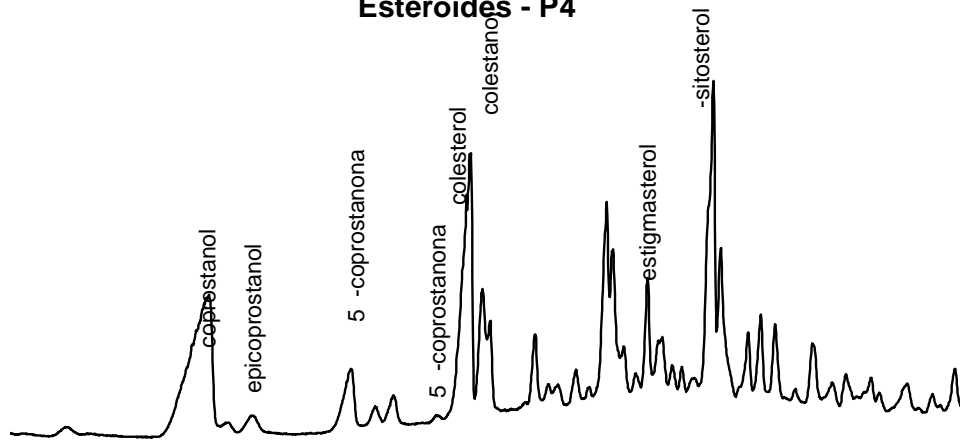


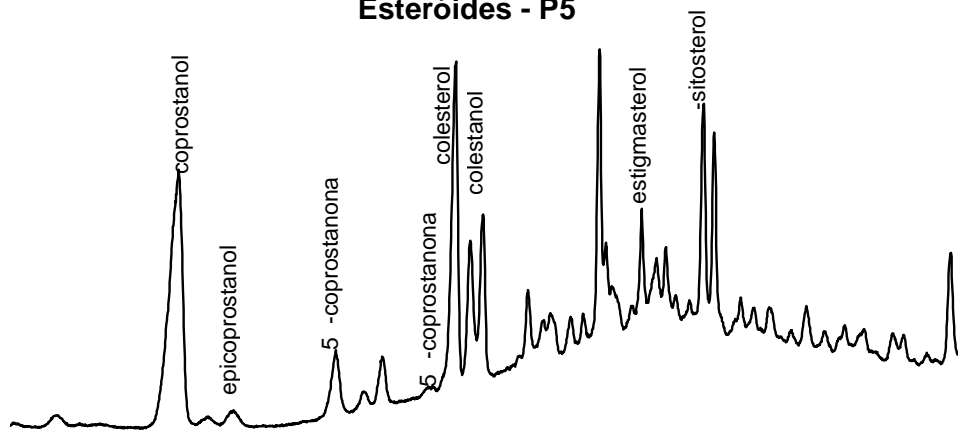
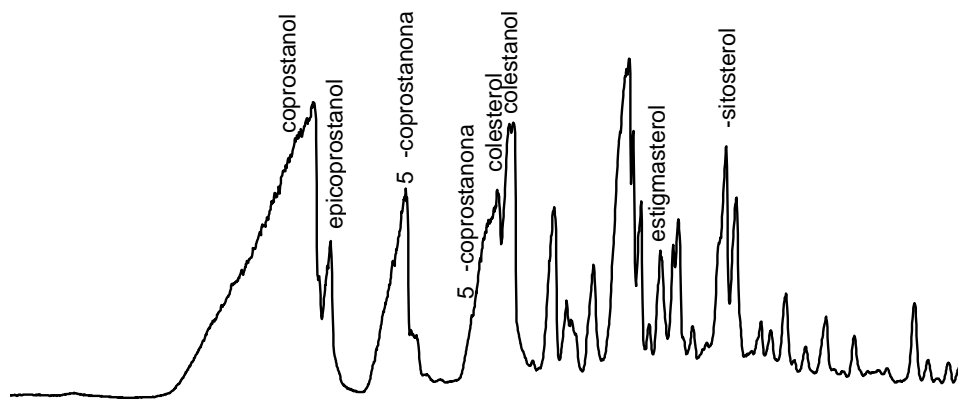
| | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------|
| Cliente: | Raquel/Martiane | | Peneiramento | Integrado | |
| Material: | Sedimento de rio | | Equipamento | Peneiras Bertel(80) + Laser Cilas 1084 | |
| Nº Lamir | 182/07 D | | Tempo de Ultrassom | 80 segundos | |
| Nome da Amostra | P4 | | Técnico | Elisiane R. Pasolini | |
| Massa Inicial (g): | 200,00 | | Data: | 12/7/01 | |
| MALHAS (TYLER) | ABERTURA (mm) | MASSA RETIDA (g) | % PESO | % ACUMULADA ACIMA | % ACUMULADO ABAIXO |
| 8 | 2,380 | 0,10 | 0,05 | 0,05 | 99,95 |
| 14 | 1,180 | 0,12 | 0,06 | 0,11 | 99,89 |
| 42 | 0,355 | 0,68 | 0,33 | 0,44 | 99,56 |
| 80 | 0,180 | 17,72 | 8,88 | 9,30 | 90,70 |
| 170 | 0,090 | 3,48 | 1,73 | 11,03 | 88,97 |
| 250 | 0,063 | 8,40 | 4,20 | 15,73 | 84,27 |
| 325 | 0,044 | 14,66 | 7,27 | 23,00 | 77,00 |
| 400 | 0,038 | 7,81 | 3,95 | 26,98 | 73,04 |
| 600 | 0,025 | 12,77 | 6,38 | 33,34 | 66,66 |
| 855 | 0,020 | 19,68 | 9,80 | 43,14 | 56,86 |
| | 0,010 | 36,34 | 17,87 | 60,81 | 39,19 |
| | 0,008 | 21,60 | 10,75 | 71,68 | 28,44 |
| | 0,003 | 23,89 | 11,86 | 83,60 | 16,40 |
| | 0,001 | 29,90 | 14,85 | 98,45 | 1,55 |
| menor 0,001 | 0,000 | 12,10 | 6,05 | 100,00 | 0,00 |
| MASSA FINAL (g): 200,00 | | | finos abaixo #80 -micrometros | | |
| | | | Diametro 10% 1,86 | Diametro 90% 64,2 | Prof. JM Reis Neto |
| | | | Diametro 50% 13,06 | Diametro médio 21,18 | Coord. LAMIR |



APÊNDICE 8 – CROMATOGRAMAS

Esteróides - P1**Esteróides - P2**

Esteróides - P3**Esteróides - P4**

Esteróides - P5**Esteróides - P6**

APÊNDICE 9 – ARTIGOS PUBLICADOS

Assessment of fecal sterols in Barigui River sediments in Curitiba, Brazil

Sandro Froehner · Raquel Fernandes Martins ·
Marcelo Riso Errera

Received: 30 April 2008 / Accepted: 11 September 2008
© Springer Science + Business Media B.V. 2008

Abstract The Barigui River watershed is located in the metropolitan region of Curitiba, southern Brazil, passing through several neighboring counties. In recent years, due to growth and disorderly occupation along the river, in addition to lack of sanitation, the Basin suffered a very large inflow of untreated domestic sewage. Current programs to monitor the watershed use traditional physical-chemical parameters and generally the analysis is performed only with water samples. This study analyzes the presence of fecal sterols in sediment samples. Sediment samples were collected from six points along the river and the stanols were extracted, purified and analyzed by GC-MS. Eight compounds were analyzed, among sterols and ketones. The presence of coprostanol was also identified. Coprostanol is a stanol containing a large amount in human feces. It is found near sources of pollution and can be associated with contamination by domestic sewage. The results showed high concentrations of coprostanol, ranging from 0.25 to 196 $\mu\text{g g}^{-1}$. The ratio of coprostanol and epicoprostanol, was below 0.20 at most stations, indicating that the sewage discharged into the river does not undergo prior

treatment. Contamination by untreated sewage was also confirmed by ratios of isomeric forms of sterols and ketones $5\beta/(5\beta + 5\alpha)$.

Keywords Biomarkers · Fecal pollution · Coprostanol · Sediment

Introduction

Pollution by domestic sewage in some urban areas has increased in recent years, a fact compounded by low levels of sanitation (Carreira et al. 2001). The discharge of domestic sewage, with or without treatment, into aquatic environments affects the water quality of the receiving system, causing reduction of dissolved oxygen, increasing turbidity, changes in pH, as well as consequences on human health, and the maintenance of ideal conditions for the survival of organisms (Carreira et al. 2001). Knowledge of the mechanism and extent of dispersion of effluents discharged into a given water body is essential to adopt measures to control the source of pollution. For this purpose, several methods have been used, based on specific tracers, which are divided into active and passive tracers. Active tracers are substances that are purposely added to the sewage. These substances, such as dyes or radioactive compounds, will then be looked for in the aquatic environment. Passive tracers are substances naturally found in sewage,

S. Froehner (✉) · R. F. Martins · M. R. Errera
Departamento de Engenharia Ambiental,
Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico,
Curitiba, Paraná 81531-990, Brazil
e-mail: froehner@ufpr.br

such as the group of coliform bacteria, ammonia and biodegradable organic matter (Sherwin et al. 1993; Bradley et al. 2007). Among the passive tracers are organic molecules whose structures can be related to specific sources, popularly called molecular markers, or biomarkers. The general concept of their use as biomarkers is fully understood and they are being used by organic geochemists to investigate the sources, transport and fate of several classes of organic compounds (Takada and Eganhouse 1998). Specifically, in environmental pollution studies, molecular marker or biomarkers are compounds that present some characteristics, such as high specificity in relation to the source, good resistance to destruction by bacterial activity and wide distribution in the water and/or in the sediment (Carreira et al. 2001; Froehner and Martins 2007). These characteristics are identified as the major factor limiting the use of traditional passive tracers in the space-time assessment of fecal contamination (Leeming et al. 1996). However, this type of indicator or parameter is discussed, especially in tropical regions, characterized by high temperatures, and aggravated by heavy rains causing soil erosion. Several studies have shown that the growth of fecal coliforms depends on some factors such as water temperature, sunlight and rainfall intensity (Takada and Eganhouse 1998).

Sterols have been used as molecular tracers to identify and distinguish between sources of contamination in various environmental compartments such as water and sediments because of their specificity regarding origin. Fecal sterols, such as coprostanol and epicoprostanol (Fig. 1), have been used to evaluate the contamination of coastal areas and urban centers in temperate regions and in tropical regions, as in Brazil. Also, the ketone 5 β -coprostanone has been used as a tracer for domestic sewage (Leeming et al. 1996; Martins et al. 2007). The wide use of coprostanol as a biomarker of pollution from sewage, it is because of their production in the digestive tracts of humans and higher vertebrates by microbial reduction of cholesterol (Mudge and Norris 1997). Sterol compounds are the main product of human excretion, so the sterols may be associated with anthropogenic sewage (Bull et al. 2002). Approximately 40–60% of the sterols in the human feces is

coprostanol, so this compound can be used and associated with contamination by domestic sewage (Walker et al. 1982; Bull et al. 2002).

Epicoprostanol, a coprostanol isomer, can also be used as an indicator of pollution caused by sewage. Unlike coprostanol, epicoprostanol is found in human feces at very low concentrations, and usually the epicoprostanol is used as an indicator of the level of treatment or age of the fecal matter. Epicoprostanol may be formed during the process of sewage degradation. Epicoprostanol can also be formed during the process of microbial digestion from coprostanol (Martins et al. 2007).

Epicoprostanol, cholesterol and coprostanol ratios can be used as indicators of the level of treatment of domestic sewage. Furthermore, these ratios can confirm the contamination. The use of epicoprostanol with cholesterol and cholestanol as biomarkers for sewage pollution can provide much information about the level of contamination. All the information obtained from the ratios or concentration of a single stanol, is very reliable (Grimalt et al. 1990). Also the ketone

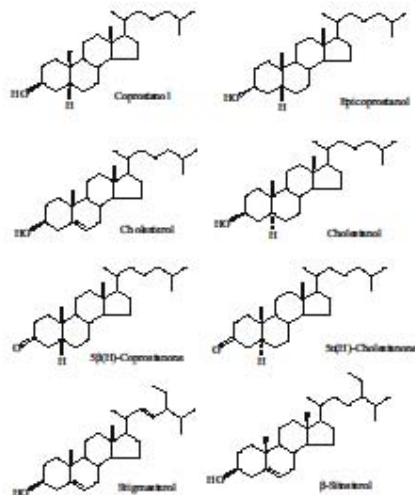


Fig. 1 Chemical structures of sterols and ketones analyzed

5 β -coprostanone can be used as an indicator of contamination by domestic sludge, because this compound is an intermediate of the chemical conversion of cholesterol to coprostanol in the digestive tracts of humans. Nevertheless, it is important to note that some organisms such as cyanobacteria, micro algae, phytoplankton and zooplankton also produce coprostanol, hence the importance of the ratios among many sterols produced and found in domestic sewage to distinguish what is from fecal sources and what is from biogenic sources (Venkatesan and Santiago 1989).

Here, we investigated the presence of some sterols and ketones in samples of surface sediments in Barigui River. These compounds were used to assess the level of pollution by domestic sewage. The Barigui River crosses an urban area (metropolitan region of Curitiba, Brazil) and in some places the pollution is visible. Although there are many studies on the pollution of Barigui River, this is the first time that the pollution is assessed using bioindicators such as stanols and ketones found in humans and in higher vertebrate feces.

Materials and methods

Study area

The watershed of the Barigui River is located on the First Parana Plateau, in the metropolitan region of Curitiba, Brazil, between the coordinates 25°13'24" and 25°38'23" south and 49°15'00" and 49°22'29" west, looking in the general north-south direction toward the cities of Almirante Tamandare, Curitiba and Araucaria. The watershed is surrounded by the municipalities of Rio Branco do Sul, Almirante Tamandare, Campo Largo, Araucaria, Fazenda Rio Grande, Sao Jose dos Pinhais, Colombo and Pinhais (Fig. 2).

The Barigui River is a tributary on the right bank of the Iguassu River, its headwaters are located in the hills of Betara, near the border of the municipalities of Rio Branco do Sul and Almirante Tamandare. Barigui River is 67 km long. The total area of the drainage watershed of Barigui River is 279 km², and 120 km² of drainage is located in the municipality of Almirante

Tamandare, 144 km² in the city of Curitiba, and 15 km² in the city of Araucaria. The pattern of drainage is predominantly dendritic (Froehner and Martins 2007).

The Barigui River presents poor riparian forest. Small areas with dense vegetation appear mainly to the north of the basin. The forest vegetation consists basically of caducifolia, subtropical trees with Araucaria Angustifolia, Bracatinga (*Mimosa scabrela*), tropical and subtropical rain forest. In the northern the predominant land use is rural. In the middle of the watershed, the occupation is preponderantly urban.

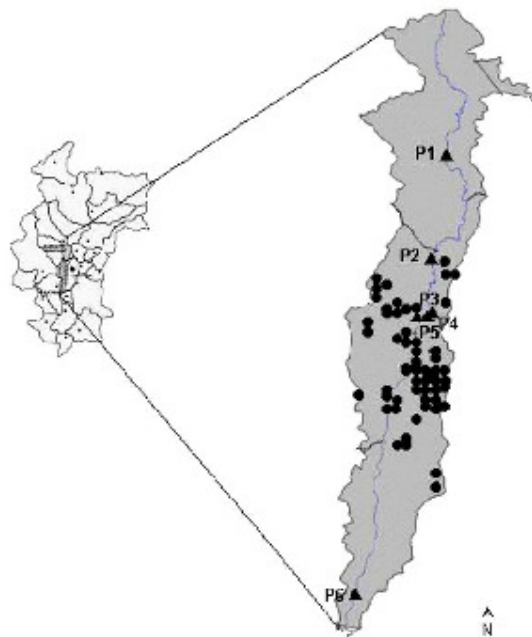
Sample collection

Six sampling points were established in Barigui River (Fig. 2, Table 1). Surface sediment samples were collected in April 2007. Sediment collection was conducted with the help of a Van Veen dredge and subsequently stored in the styrene foam box with ice until arrival in the laboratory. In the lab the samples were separated and stored in a freezer (-18°C).

Sample preparation

For preparation and analysis we follow the procedures describe in the literature (Qian and Jackson 1997; Kawakami and Montone 2002; Citac Guide 2002). Sediment samples were dried in the oven at 40°C, and the levels of moisture determined gravimetrically. The sediments were crushed in dry mortar with a porcelain pestle. For the extraction, approximately 25 g dry sediment were extracted in Soxhlet with 200 mL of a hexane/dichloromethane mixture (1:1) for 12 h. A mixture of standards (200 μ L) containing 5 α -androtanol-3 β -ol (Sigma) was added to the samples before the extraction. After the extraction copper (purchased from Merck) was added to remove the sulfur, which can interfere in chromatographic analyses. Then, the volume of the organic solution was reduced to 1 mL with a rotary evaporator. As a final step, the concentrated extracts were submitted to clean-up and fractionation. The clean-up was performed by passing the extract through a silica/alumina column (the silica and alumina were activated at

Fig. 2 Map of all samples analyzed in this study (seven) and identified points of raw sewage discharge (closed circles) according Fernandes et al. (2007). P1 Almirante Tamandare, P2 Tingui Park, P3 entrance of Tingui Park, P4 bridge over the lake, P5 Barigui Lake, P6 Caximba Bridge



200°C for 4 h and then partially deactivated with 5% Milli-Q water). The chromatography column was prepared by slurry packing 8 g of silica, followed by 8 g of alumina and finally 1 g of sodium sulphate. Elution was performed using 20 mL of hexane to yield the first fraction (which contains the aliphatic hydrocarbons), then 30 mL of hexane/dichloromethane (90:10) followed by 20 mL of hexane/dichloromethane (50:50; this fraction contains the polycyclic aromatic hydro-

carbons). Sterols (third fraction) were then eluted with 50 mL of dichloromethane/methanol (90:10). All solvents were purchased from Sigma at pesticide grade. Due to the low volatility and high molecular weight of the samples the fractions containing the sterols were evaporated to dryness and derived to form trimethylsilyl ethers using BSTFA (bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) with 1% TMCS (trimethylchlorosilane from Supelco) for 90 min at 65°C.

Table 1 Location of the sites for samples collection in the Barigui River

| Geographic coordinates | | | |
|-------------------------|----|--------------|--------------|
| Station | | Latitude | Longitude |
| Almirante Tamandare | P1 | 25°23'23.86" | 37°31'51.43" |
| Tingui Park | P2 | 25°23'55.81" | 37°35'33.84" |
| Entrance of Tingui Park | P3 | 25°24'10.43" | 37°36'02.52" |
| Lake Bridge | P4 | 25°24'13.99" | 37°37'41.89" |
| Barigui Lake | P5 | 25°24'17.54" | 37°39'27.08" |
| Caximba Bridge | P6 | 25°25'56.48" | 37°59'05.56" |

The analyses of mixture of sterols were performed with an Agilent GC model 6890 coupled to an Agilent Mass Spectrometer Detector (model 5973) and an Ultra-2-capillary fused silica column coated with 5% diphenyl/dimethylsiloxane (50 m X 0.32 mm ID X 0.17 µm film thickness). Helium was used as carrier gas. The oven temperature was programmed from 40°C to 240°C at 20°C min⁻¹, and then to 255°C at 0.25°C min⁻¹ (holding for 5 min). The data acquisition was done in scan mode. Compounds were identified by matching retention times with results of standards mixtures of 8 sterols and 2 ketones. The HP Enhanced Chemstation G1701 CA was used to perform the quantification and this was undertaken by comparison of GC/MS compounds and internal standard response factors in the total chromatogram. Calibration of the peak area to concentration was done using the sterol and ketone standards (supplied by Sigma) in the derivatized form within the range of 0.25 to 20.0 µg L⁻¹ and the linear response was up to 0.995. Procedural blanks were performed for each series of 10 extractions and interfering peaks did not interfere with the analyses of target compounds. Detections limits (DOL), defined as three times the standard deviation of the signal in the same retention time of sterols in the blank, were 10 ng g⁻¹.

Results and discussion

Concentrations of the major sterols and ketones investigated in samples of superficial sediments are shown in Table 2. The initial proposal of this study was to evaluate the presence of stanols and

ketones in two different situations of the river with regard to pollution, one extremely polluted and another with a low level of pollution. The sites identified as P1 and P2 are assumed to be areas of low pollution and at the others the pollution caused by domestic sewage should be high, according to previous investigations and monitoring programs (Fernandes et al. 2007). Therefore, as was already expected, the highest concentration of coprostanol was found at point P4, located in a severely polluted area. Point P1, on the contrary, had the lowest concentration of coprostanol among all points investigated. It is emphasized that this sample (site P1), is located in a less populated area and it is an area where there is much riparian vegetation. Previous results, tracking this point, showed the absence of fecal coliforms in water (Fernandes et al. 2007). The other sites (P2, P3, P5 and P6) showed lower values than P4 point, but concentrations are above point P1. Due to the low solubility in water, sterols tend to be adsorbed by sediment with higher organic matter content. This behavior is typical of hydrophobic compounds (Froehner et al. 2008). In a previous investigation about the organic carbon content (Froehner and Martins 2007) in the sediments, site P1 had the lowest level of organic carbon. This could account for the lowest concentration of coprostanol found in this station.

Although several studies have determined the concentration of coprostanol in many regions (Table 3), there is still no consensus about the minimum amount that should be adopted to consider an area contaminated by domestic sewage, considering only the presence of coprostanol. According to Gonzales-Oreja and Saiz-Salinas

Table 2 Concentrations of individual sterols and ketones (µg g⁻¹ dry weight) investigated in Barigul River

| Compound | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
|----------------|--------|------|------|------|------|------|
| Coprostanol | 0.25 | 9.71 | 42.6 | 14.2 | 2.72 | 196 |
| Epicoprostanol | 0.02 | 0.46 | 2.45 | 0.83 | 0.15 | 9.71 |
| Coprostanone | 0.08 | 2.07 | 5.04 | 2.97 | 0.54 | 43.4 |
| Colestanone | < 0.03 | 0.46 | 1.67 | 0.53 | 0.19 | 5.47 |
| Cholesterol | 0.36 | 8.35 | 13.9 | 11.8 | 1.61 | 25.9 |
| Cholestanol | 0.12 | 1.57 | 8.57 | 2.22 | 0.51 | 24.1 |
| Stigmasterol | 0.12 | 1.38 | 3.22 | 2.35 | 0.28 | 5.90 |
| β-sitosterol | 0.77 | 3.70 | 15.6 | 9.40 | 0.77 | 17.3 |

Values shown are the average of three replicates, standard deviation <3.6%
 DOL: limit detection (<1.0 ng g⁻¹ dry weight)

Table 3 Selected ratios for identification of contamination by sludge

| Ratio | Values | Reference |
|--|---|---------------------------|
| Coprostanol/cholestanol + coprostanol | 0.1 to 0.3—non contaminated 0.7 to 1.0—contaminated | Grimalt et al. (1990) |
| Coprostanone/cholestanone + coprostanone | 0.1 a 0.4—non contaminated 0.5 to 1.0—contaminated | Grimalt et al. (1990) |
| % (Coprostanol + epicoprostanol)/Total stanols | > 25%—contaminated | Sherwin et al. (1993) |
| Coprostanol/cholesterol | > 0.2—contaminated area | Mudge and Bebianno (1997) |

(1998), values above $0.50 \mu\text{g g}^{-1}$ could be a indication that domestic sewage is contaminating the area. However, for Grimalt et al. (1990), values above $0.10 \mu\text{g g}^{-1}$ could be the limit for classification as contaminated by sludge. Thus, considering only the concentration of coprostanol and using the value adopted by Grimalt et al. (1990; $0.10 \mu\text{g g}^{-1}$) all sites analyzed are contaminated by domestic sludge, even point P1 where we expected to have low contamination, since analyses performed previously, using biological parameters, showed lack of contamination (Fernandes et al. 2007). The results above show an extremely critical scenario. This scenario was already expected as there is a real lack of uptake and treatment of domestic sludge, and there is illegal discharge into rivers (Fernandes et al. 2007). Many research studies (Grimalt et al. 1990; Gonzales-Oreja and Saiz-Salinas 1998) which used coprostanol as an indicator of contamination by sewage, agree that the presence of coprostanol cannot be a conclusive indication that there is contamination by domestic sewage, but the use of coprostanol together with the identification of sewage discharge points near the site where the coprostanol was found could be conclusive for pollution caused by sewage. As we saw here, all stations are near the domestic sewage points. This observation could help confirm that all coprostanol is from untreated domestic sludge. Considering the physical-chemical properties of coprostanol, such as low water solubility, the coprostanol could accumulate in the sediments and it is subject to transport by diffuse sources, especially adsorbed in fine particles suspended in water.

Concentrations of coprostanol in raw sewage range from 62 to $2,781 \mu\text{g L}^{-1}$, tending to decrease with distance from the source (Mudge and Norris 1997). The concentrations in the primary

effluent are between 29 and $750 \mu\text{g L}^{-1}$, which is comparable to the sewage *in natura*, and after secondary treatment about 94% of the coprostanol is removed. Since sterols are hydrophobic, coprostanol may be found associated with particles formed during the sewage treatment process. Consequently, the coprostanol is found in the mud of effluents at high concentrations, highlighting its importance as a marker of contamination by sewage (Mudge and Seguel 1999; Mudge and Norris 1997).

Figure 2 shows the locations of the sites where the samples were collected and the identified points of raw sewage discharge into the river. This observation confirms the origin of the coprostanol, in others words, the source of coprostanol is anthropogenic, through discharge in untreated domestic sewage.

Despite being considered a specific marker to assess the contamination caused by domestic sludge and presenting good resistance to degradation by microbial communities, especially in anoxic environments, a few authors such as Grimalt et al. (1990) and McCaffrey (1990) pointed out some limitations to the exclusive use of coprostanol, due to two main factors: (1) lack of a quantitative criterion involving a certain level of coprostanol due to the presence of fecal contamination, (2) possible production of coprostanol *in situ* in anoxic sediments, which would be an independent source of coprostanol. Therefore, the analysis of coprostanol alone is not enough to evaluate whether an environment is contaminated by sewage or not, thus it is necessary to consider the ratios and concentrations among other sterols and ketones. A sterol compound widely used to identify and quantify pollution by domestic sewage is epicoprostanol, an isomer of coprostanol (Fig. 1). Epicoprostanol can

be used as indicator of the level of treatment or age of the fecal matter because it is formed during the treatment of wastewater and sludge digestion. In human feces, contrary to coprostanol, epicoprostanol is found in low concentrations. If the treatment of sludge takes a long time, epicoprostanol can form from cholesterol and relative proportions of those compounds may be used as an indicator of the presence of untreated sewage in the sediments. It can also be formed by bacterial action on the coprostanol (McCaffrey 1990) because it is structurally more stable.

According to the literature (Mudge and Norris 1997) the presence of epicoprostanol in a concentration of up to $0.015 \mu\text{g g}^{-1}$ of epicoprostanol represents situations where there is strong contamination by sludge. All sites investigated showed a concentration of epicoprostanol higher than the value adopted as threshold. The lower concentration of epicoprostanol found for all sites is consistent with the high concentration found for coprostanol, and this is typical for untreated sewages. Martins et al. (2007) found lower concentrations of epicoprostanol in sediment consistent with the concentration of coprostanol for the same samples and concluded that the sewage was untreated.

Despite the coprostanol and epicoprostanol, the ratios between stanols and/or ketones could be very useful to assess the level of contamination. Mudge et al. (1999) proposed that epicoprostanol/coprostanol ratios lower than 0.2 indicate contamination by untreated sewage. All sites investigated here present the epicoprostanol/coprostanol ratio lower than 0.2 (Table 4). This is a typical scenario contaminated with untreated sewage, confirmed by high concentrations of coprostanol and lower

concentrations of epicoprostanol. Martins et al. (2007) confirmed the contamination by sewage with epicoprostanol/coprostanol ratios lower than 0.2 in an estuary in southern Brazil. The results showed extreme influence of anthropogenic activities.

Another way to use stanols to evaluate the contamination is through the percentage of coprostanol related to total sterols—% (coprostanol + epicoprostanol)/ Σ Total stanols—was adopted. Venkatesan and Kaplan (1990) believe that percentages above 50% are highly contaminated environments. Considering this criterion for examining the Barigui river, site P6 is the most critical. Sites P4 and P5 are slightly below 50%, so using this criterion these sites might be considered as non contaminated, however the other parameters shows the high level of contamination caused by untreated sludge. Points P1 and P2 were those that showed better results compared with others. Both sites, P1 and P2, are located in the area with a small population. Also, site P2 is located within a park habited by wild animals. High concentrations of epicoprostanol compared to the total sterols indicate efficiency in the treatment of effluents, because this sterol is produced in significant amounts only if the treatment of sludge is efficient (Takada and Eganhouse 1998; Martins et al. 2007) or microbiological processes are occurring (Volkman 1986).

Grimalt et al. (1990), proposed the ratio of coprostanol and colestanol (coprostanol/coprostanol + colestanol) as a tool for the assessment of fecal pollution. Isomers 5β , for instance coprostanol (Fig. 1) are produced in the intestinal tract of mammals, while isomers 5α , for instance colestanol, are products thermodynamically

Table 4 Criteria used to evaluate the level of contamination of the area studied

| Parameters | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Coprostanol | 0.25 | 9.71 | 42.6 | 14.2 | 2.72 | 196 |
| % (Coprostanol + epicoprostanol)/ Σ -Total Stanols | 15.7 | 36.7 | 48.4 | 33.9 | 42.4 | 62.8 |
| Coprostanol/cholesterol | 2.08 | 6.18 | 4.97 | 6.39 | 5.33 | 8.13 |
| Epicoprostanol/coprostanol | 0.08 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |
| Coprostanol/coprostanol + colestanol | 0.68 | 0.86 | 0.84 | 0.87 | 0.84 | 0.89 |
| Coprostanone/coprostanone + colestanone | 1.0 | 0.82 | 0.75 | 0.85 | 0.74 | 0.89 |
| Cholestanol/Colesterol | 0.33 | 0.19 | 0.61 | 0.18 | 0.32 | 0.93 |

formed by bacterial processes in sediments, especially in recent sediments (Grimalt et al. 1990). Thus, ratios lower than 0.30 are characteristic of non-polluted environments, where the predominance of cholestanol is associated with natural sources. Therefore, the ratios higher than 0.70 are typical for environments polluted by sewage. For the intermediate values (0.30 to 0.70) it is difficult to confirm the source of the pollution because the formation of cholestanol can be from biogenic processes or not (Martins et al. 2007). However, according to the results, considering the ratios between coprostanol and cholestanol, once again, the scenario studied in this work is completely contaminated with sewage. Nevertheless, some points are less contaminated than others. This could account for the amount of organic carbon in the sediment. Sedimentary reduction processes, influenced by microbial communities, especially in recent sediments, form 5α -stanols and 5α -ketones. These compounds are thermodynamically more stable than their 5β epimers. In contrast, 5β stanols are dominant in sewage sludge. Thus, combining the coprostanol concentrations and $5\beta/(5\beta + 5\alpha)$ stanols [coprostanol/(coprostanol + cholestanol)] and $5\beta/(5\beta + 5\alpha)$ ketone [5β -coprostanone/(5β -coprostanone + 5α -cholestanone)] ratios can help to better understand the sewage contribution (Grimalt et al. 1990; Froehner and Martins 2007). Considering the $5\beta/(5\beta + 5\alpha)$ stanols and ketones ratio, values higher than 0.70 are typical for areas contaminated by domestic sewage, while values lower than 0.30 indicate no contamination by sludge. The uncertainty remain on intermediate values (0.30 to 0.70) because beside the fecal contamination, stanols and ketones can be present, formed by the biogenic input of cholesterol. A diagenetic production of 5α epimers or simply a mixture of different sources of sterols. Using these criteria, all sites are contaminated with sewage, however the uncertainty concerned the P1 site, because other studies had concluded that this point was not contaminated by sludge, using fecal coliforms as an indicator.

Cholesterol is a sterol that is quite abundant in sediments and suspended particulate matter in aquatic environments (Fernandes et al. 1999). As we can see in Table 3, at most sites the

percentage of cholestanol in relation to total sterols was higher than 30%, especially at site P6, and this percentage is high. Fernandes et al. (1999) also found pronounced cholestanol values in urban rivers in Brazil, showing the contamination by domestic sewage. However, cholestanol is a tracer for pollution. Some organisms such as phytoplankton can produce cholestanol. Also, cholestanol is an intermediary in some reactions involving cholesterol. Cholestanol was identified in all samples in the range from 0.12 through $24.1 \mu\text{g g}^{-1}$. Again site P6 showed the highest concentration. However cholestanol is indicative of pollution, the cholestanol/cholesterol ratio is a reliable indicator of contamination by sludge. Here we found that this ratio ranges from 0.18 to 0.93. According to Lajat et al. (1990), ratios lower than 0.50 indicate that there was no chemical reaction in the sediment, in other words, no transformations of cholesterol into cholestanol. But Carreira et al. (2001) found cholestanol/cholesterol ratio values in sediments of estuaries, higher than 1.73, they attributed this value to the biogenic input of cholesterol or microbial reduction of sterols to stanols in the sediments.

Sterols from natural sources

Campesterol, β -sitosterol and stigmasterol are present in large amounts in plants and the presence of these compounds in aquatic sediments can be associated with the input of organic matter whose origin is terrestrial (Volkman et al. 1998). Volkman (1986) proposed that the ratio of campesterol:stigmasterol:Sitosterol may reveal the origin of these compounds contained in the organic matter. Here we identified stigmasterol and β -sitosterol. Campesterol was not found in the sediment samples. The presence of β -sitosterol in the sediment may be associated with domestic pollution due to the presence of β -sitosterol in the composition of vegetable oils used for cooking. Vegetable oils are discarded in the sewage (Froehner et al. 2007). The presence of coprostanol also confirms the pollution caused by domestic sludge. As proposed by Volkman et al. (1998), the campesterol:stigmasterol:sitosterol ratios might reveal the terrestrial origin of

these compounds, however these ratios consider that the β -sitosterol and campesterol are from marine sources. There is a lack of studies using these ratios for river sediments, but they are probably from terrestrial sources or from higher plants (Volkman 1986). In Table 3 we can observe that the concentration of β -sitosterol ranges from 0.77 to 17 ng g⁻¹. Martins et al. (2007) found values of 700 ng g⁻¹ in samples of marine sediment and attributed these compounds to terrestrial sources. The cholesterol may also be from natural sources (Fernandes et al. 1999). The cholesterol values are very diverse; the concentration is between 0.36 and 25.9 ng g⁻¹. Generally, when there are lower concentrations of cholesterol and no compounds of fecal origin, it can be assumed that the cholesterol is from biogenic sources (McCaffrey 1990). In this work, we cannot attribute the origin of cholesterol to biogenic sources exclusively, because the concentration of fecal sterols is high, thus the most acceptable origin of cholesterol is from a diagenetic process, i.e., coprostanol to cholesterol (Jeng and Han 1994; $5\beta \rightarrow 5\alpha$).

Conclusions

The distribution of sterols and ketones was determined for the first time in Barigui river sediments. The results showed that the sediments present a mixture of organic compounds and the major sources are inputs from anthropogenic activities. The contribution from natural sources is uncertain. Coprostanol, widely used as an indicator of fecal pollution at most points sampled, showed extremely high concentrations, indicating that there is significant contamination by domestic sewage. For the coprostanol and epicoprostanol ratio we can conclude that most of the sewage discharged into the Barigui River watershed is untreated, or when treated, the treatment is ineffective. It was also noted that microbiological processes are present in sediment, especially in those that occur in anoxic medium. Finally, a scenario of pollution by domestic sewage was expected, but analysis by fecal biomarkers showed that the situation is more serious and urgent measures are needed to collect and treat domestic sewage.

Acknowledgements Thanks are due to Prof. Dr. Cristovão Fernandes to help us to collect samples at Barigui River. Financial support was provided by CNPq (Processos 47112/2006-0 and 409955/2006-0).

References

- Bradley, P. M., Barber, L. B., Kolpin, D. W., McMahon, P. B., & Chapelle, F. H. (2007). Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(6), 1116–1121. doi:10.1897/06-483R.1.
- Bull, I. D., Lockheart, M. J., Elhimmali, M. M., Roberts, D. J., & Evershed, R. P. (2002). The origin of faeces by means of biomarkers detection. *Environment International*, 27(8), 647–654. doi:10.1016/S0160-4120(01)00124-6.
- Carreira, R., Wagener, A. R., Fileman, T., & Readman, J. (2001). The identification of sewage addition to Guanabara Bay superficial sediments as indicated by coprostanol (5 β (H)-cholestan-3 β -ol) distribution. *Quimica Nova*, 24(1), 37–42. doi:10.1590/S0100-40422001000100008.
- Citac (2002). *Guide to quality in analytical chemistry*. Switzerland: Citac and Eurachem.
- Fernandes, M. B., Elias, V. O., Cardoso, J. N., & Carvalho, M. S. (1999). Sources and fate of n-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. *Organic Geochemistry*, 30(9), 1075–1087. doi:10.1016/S0146-6380(99)00085-6.
- Fernandes, C. V. S., Carvalho, M. C. F., Porto, & Do Amaral, M. F. (2007). Establishing a new approach for recovering water quality in critical watersheds in South America: The case study of Iguau River at the Metropolitan Area of Curitiba. In *Abstracts of IUGG XXIV general assembly*. Perugia, Italy, p. 4749.
- Froehner, S., Leithold, J., & Luz, L. F. Jr. (2007). Transesterification of vegetable oils: Characterization by thin layer-chromatography and density. *Quimica Nova*, 30(8), 2016–2019. doi:10.1590/S0100-40422007000800037.
- Froehner, S., & Martins, R. F. (2007). Assessment of chemical composition of sediments from Barigui River. *Quimica Nova*, 31(5), 1089–1093.
- Froehner, S., Martins, R. F., & Furukawa, W. S. (2008). Use of modified clays for removing pesticides from water. In *Abstracts of first international conference on agrochemicals protecting crop, health and natural environment*. New Delhi, India, p. 85.
- Grimalt, J. O., Fernandez, P., Bayona, & J. M., Albaiges, J. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science & Technology*, 24(3), 357–363. doi:10.1021/es00073a011.
- Gonzales-Oreja, J. A., & Sair-Salinas, J. I. (1998). Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. *Marine Pollution*

- Bulletin*, 36(11), 868–875. doi:10.1016/S0025-326X(98)00037-X.
- Jeng, W. L., & Hah, B. C. (1994). Sedimentary coprostanol in Kaohsiung Harbour and the Tan-Shui Estuary, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 28(8), 494–499. doi:10.1016/0025-326X(94)90523-1.
- Kawakami, S. K., & Montone, R. C. (2002). An efficient ethanol-based analytical protocol to quality fecal steroids in marine sediments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(2), 226–232. doi:10.1590/S0103-50532002000200014.
- Lajat, M., Sallot, A., & Schimmelmann, A. (1990). Free and bound lipids in recent sediments from Santa Barbara basin. *Organic Geochemistry*, 16(1–3), 793–803. doi:10.1016/0146-6380(90)90118-J.
- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N., & Nichols, P. (1996). Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research*, 30(12), 2893–2900. doi:10.1016/S0043-1354(96)00011-5.
- Martins, C. C., Fillmann, G., & Montone, R. C. (2007). Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(1), 106–115. doi:10.1590/S0103-50532007000100012.
- McCaffrey, M. A. (1990). Sediment lipids as indicators of depositional conditions in the coastal Peruvian upwelling regime. PhD Thesis, Woods Hole Oceanographic Institution and MIT, USA.
- Mudge, S. M., & Bebianno M. J. (1997). Sewage contamination following an accidental spillage in the Rio Formosa, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 34(3), 163–170.
- Mudge, S. M., Bebianno, M. J. A., East, J. A., & Barreira, L. A. (1999). Sterols in the Rio Formosa lagoon, Portugal. *Water Research*, 33(4), 1038–1048. doi:10.1016/S0043-1354(98)00283-8.
- Mudge, S. M., & Norris, C. E. (1997). Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): A comparison between fatty alcohols and sterols. *Marine Chemistry*, 57(1), 61–84. doi:10.1016/S0304-4203(97)00010-8.
- Mudge, S. M., & Seguel, C. G. (1999). Organic contamination of San Vicente bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 38(11), 1011–1021. doi:10.1016/S0025-326X(99)00132-0.
- Qian, Y., & Jackson, T. (1997). *Standard operating procedures from geochemical and environmental research group*. College Station, USA: TAMU.
- Sherwin, M. R., Van Vleet, E. S., Fossato, V. U., & Dolci, F. (1993). Coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. *Marine Pollution Bulletin*, 26(9), 501–507. doi:10.1016/0025-326X(93)90467-X.
- Takada, H., & Eganhouse, R. (1998). *Encyclopedia of environmental analysis and remediation*. New York: Wiley.
- Venkatesan, M. I., & Kaplan, I. R. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science & Technology*, 24(2), 208–214. doi:10.1021/es00072a009.
- Venkatesan, M. I., & Santiago, C. A. (1989). Sterols in ocean sediments: Movel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. *Marine Biology (Berlin)*, 102(4), 431–437. doi:10.1007/BF00438343.
- Volkman, J. K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9(1), 83–99. doi:10.1016/0146-6380(86)90089-6.
- Volkman, J. K., Barret, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M., Sikes, E. L., & Gelin, F. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29(5–7), 1163–1179. doi:10.1016/S0146-6380(98)00062-X.
- Walker, R. W., Wun, C. K., & Litsky, W. (1982). Coprostanol as an indicator of fecal pollution. *Critical Reviews in Environmental Control*, 12(1), 91–112.