

DISTRIBUIÇÃO E OCORRÊNCIA DOS HIDROCARBONETOS BIÓGENICOS E DE PETRÓLEO, NA ÁGUA DO MAR SUPERFICIAL E NOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE DA REGIÃO DA PLATAFORMA INTERNA DO CANAL DE SÃO SEBASTIÃO, SP, BRASIL

Rolf Roland Weber^{1*}, Eliete Zanardi² & Márcia Caruso Bicego¹

¹Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
(Caixa Postal 66149, 05315-970 São Paulo, SP, Brasil)

²University of Miami RSMAS/MAC, Miami, FL, USA

Introdução

O presente trabalho procurou atingir os seguintes objetivos:

- Determinar os níveis, a distribuição e origem de hidrocarbonetos na subsuperfície das águas e nos sedimentos da Plataforma Interna de São Sebastião;
- Monitorar as águas subsuperficiais marinhas e sedimentos do Canal de São Sebastião quanto aos hidrocarbonetos de petróleo;
- Registrar a contribuição de hidrocarbonetos do petróleo no derrame ocorrido em maio de 1994 na região de Baraqueçaba ao sul da Cidade de São Sebastião e sua permanência ao longo do tempo da água e sedimentos.

Neste relatório técnico são apresentados os resultados referentes aos níveis de hidrocarbonetos aromáticos das amostras de água do mar e dos hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos da plataforma interna da região de São Sebastião.

Material e métodos

Áreas de Coleta

Com o intuito de se conhecer as concentrações de hidrocarbonetos na água e nos sedimentos da região de domínio externo da Plataforma Interna de São Sebastião, vários pontos foram amostrados. Esses pontos foram escolhidos através de um consenso entre pesquisadores da área de oceanografia biológica, geológica e química, considerando-se principalmente a distribuição bentônica da região.

As amostras de água e sedimento da região de domínio externo foram coletadas em fevereiro de 1994, em 21 pontos, conforme mostra a Figura 1.

A amostragem dentro do projeto temático "Oceanografia da Plataforma Interna de São Sebastião" (OPISS) no subprograma de Oceanografia Química foi efetuada com o Navio Oceanográfico "Prof. W. Besnard", do Instituto Oceanográfico da USP.

Em função da presença do Terminal Petrolífero Almirante Barroso (TEBAR) e freqüentes acidentes, o Canal foi escolhido para ser monitorado durante um ano, quanto as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos na água (HPDDs) e hidrocarbonetos alifáticos no sedimento. As coletas realizadas no Canal foram feitas dentro do projeto "Biomonitoramento de Ecossistemas Aquáticos e de Transição" desenvolvido na Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB).

Em outubro de 1993 realizou-se uma coleta preliminar, em 14 pontos, em locais próximos a costões rochosos. Um ponto na Praia do Bonete (#6), no lado sudeste da Ilhabela, foi escolhido como controle por ser um local longe da influência direta dos acidentes ocorridos no Canal de São Sebastião. Tanto as amostras de água como sedimento foram coletadas em duplicatas e os pontos de coleta estão apresentados na Figura 2.

Após a coleta preliminar, os pontos para a coleta de água foram mantidos, com exceção da Praia do Bonete (#6), devido às dificuldades de acesso. No entanto, outro ponto, também distante, foi escolhido como controle: Praia de Castelhanos (#16) e, pela necessidade de dados ao nordeste do canal, foi selecionada para ser monitorada, a praia de Jabaquara (#15) (Fig. 2).

Contr. n° 807 do Inst. oceanogr. da Usp.

(*) Pesquisador Associado ao Centro de Biologia Marinha da USP (CEBIMar-USP).

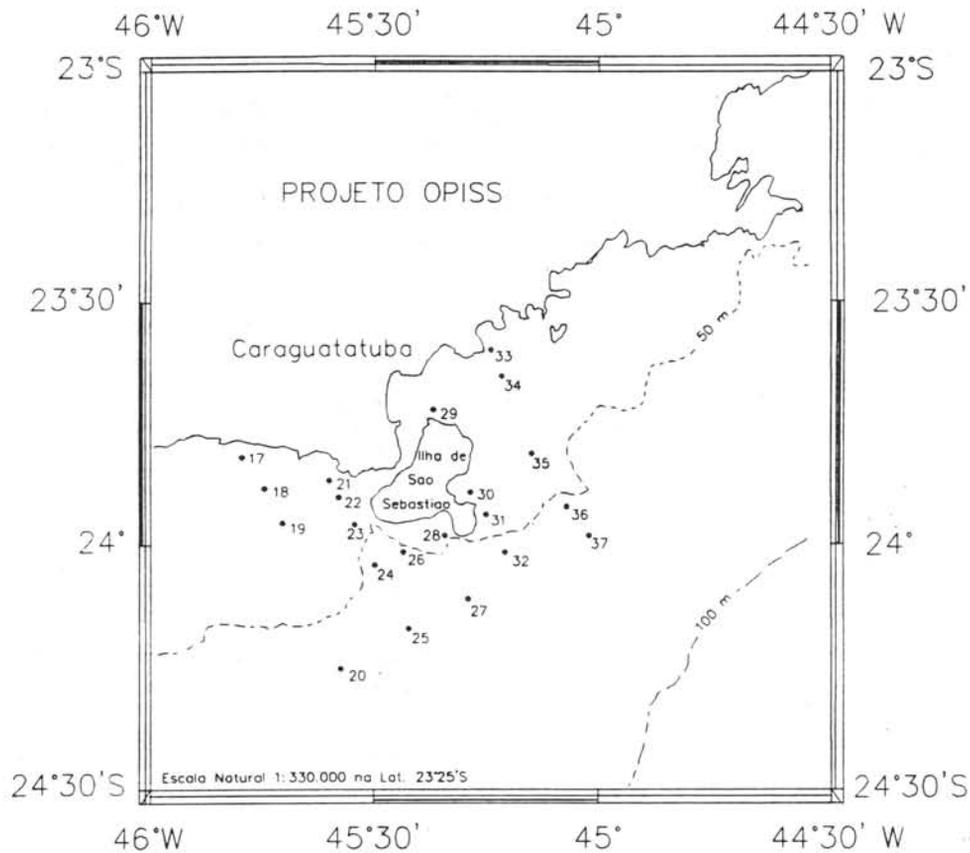


Fig. 1. Pontos de coleta de água e sedimentos da plataforma interna adjacente ao Canal de São Sebastião.

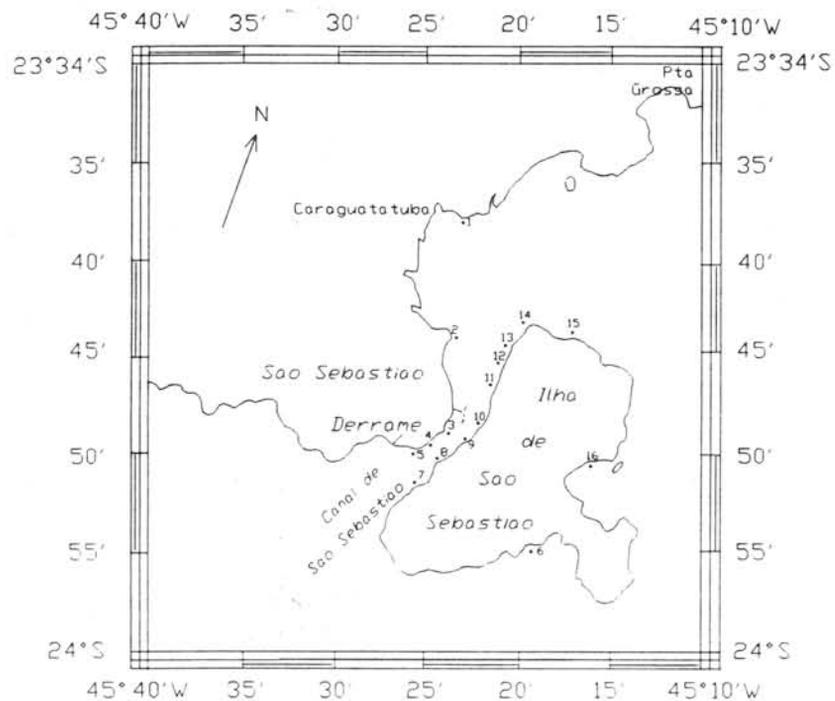


Fig. 2. Pontos de coleta de água e sedimentos no Canal de São Sebastião.

O monitoramento de águas foi realizado no período de março/94 a abril/95, com o objetivo de se determinar uma possível linha de base, ou seja, as concentrações comumente encontradas naquela região. As coletas de água foram realizadas mensalmente e em triplicata, pelo fato da água se tratar de um compartimento muito variável e dinâmico, além das análises serem de um custo relativamente baixo e de fácil execução.

Em maio de 1994, com a ocorrência da ruptura do oleoduto perto da praia de Barequeçaba (sul do canal), as coletas de água foram intensificadas no Centro de Biologia Marinha (CEBIMar) (#4) e em Barequeçaba (#5), que são próximos ao local do acidente, e em Cigarras (#2), ao norte do Canal, por se tratar de um ponto distante e de fácil acesso. Esses três pontos foram monitorados durante 5 dias consecutivos para se verificar a permanência do óleo na água ao longo desse período, mesmo em lugares distantes. Os demais pontos foram coletados uma vez, a fim de se verificar a magnitude e extensão do derrame.

Para o monitoramento dos sedimentos do Canal de São Sebastião, foram escolhidos 8 pontos (#2, #3, #4, #5, #7, #10, #11, #14) em função dos dados obtidos na coleta preliminar. Também foi incluído a Praia dos Castelhanos (#16) como ponto controle. As coletas de sedimento não foram realizadas com réplicas, devido ao alto custo das análises e o tempo necessário para processamento das amostras. O monitoramento previa coletas a cada 6 meses, pois o sedimento é um compartimento mais estável em relação a água. A primeira coleta foi realizada em março de 1994 e, em função do derrame ocorrido em maio, nova amostragem foi realizada em junho, e não em setembro, como o previsto. A última coleta foi feita 6 meses depois, em dezembro de 1994.

A amostragem no Canal de São Sebastião também foi realizada com o barco "Diana" da CETESB. Na ocasião do derrame (maio/94), esse barco foi utilizado para operações de contenção do óleo no Canal e as coletas foram realizadas com o barco "Igarité", da CETESB. Os pontos mais afastados do Canal (#15 e #16) não foram monitorados nessa ocasião, porque esse tipo de embarcação não oferece segurança quando em regiões menos abrigadas. Mesmo com o barco "Diana", esses pontos não foram amostrados algumas vezes (abr/94, fev. e abr/95) devido as condições de tempo no dia da coleta.

Amostragem de água

As amostras de águas foram coletadas em frascos de vidro âmbar de 4 l, acoplado a um suporte de aço-inox, a 1 m da superfície, conforme

procedimento recomendado pela IOC (Intergovernmental Oceanographic Commission) (IOC/UNEP,1984).

A coleta foi realizada na proa, logo após a chegada da embarcação ao local da amostragem, para que não houvesse contaminação do óleo proveniente do próprio barco ou navio.

Amostragem de sedimento

A amostragem foi realizada com um pegador de fundo tipo Petersen modificado. Os 2 cm superficiais do sedimento foram retirados com uma colher de aço-inox e um mínimo de 100 g de sedimento foi transferido para uma embalagem de alumínio previamente queimada em mufla a 400°C, por 6 horas. Depois de fechadas, as amostras foram acondicionadas em freezer à -15°C até a análise no laboratório.

Metodologia analítica

Análise de água do mar por espectroscopia de fluorescência

As amostras de 4 l de água do mar foram extraídas à bordo, dentro do próprio frasco de coleta, com 20 ml de n-hexano, grau resíduo. Os extratos foram guardados em frascos âmbar com tampa esmerilhada, à -15°C até análise em laboratório, conforme método recomendado pelo IOC/UNEP (*op. cit.*).

Análises de hidrocarbonetos nos sedimentos marinhos

As amostras de sedimentos foram descongeladas, secas em estufa a 50°C e a seguir analisadas pelo metodologia descrita em UNEP/IAEA (1991).

Branco das análises químicas

Em cada coleta de água, foram realizados seis brancos, no campo, a fim de se verificar a pureza dos reagentes, bem como a possível contaminação proveniente do próprio barco (fumaça de diesel), através do ar. Cada branco consistiu de 20 mL de n-hexano grau resíduo, guardados em frascos âmbar, a -15°C. O tratamento dado a cada branco foi o mesmo dado às amostras, desde a adição do sulfato de sódio (Na₂SO₄) até a leitura no espectrofluorímetro.

Um branco de sedimento foi realizado em paralelo a cada batelada de extrações de 8 amostras. Esse procedimento consistiu em realizar todos os

processos (extração, evaporação e “clean-up”), sem amostra, aos quais os sedimentos foram submetidos.

Resultados e discussão

Água

O principal método para a determinação de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HPDD) em água do mar é baseado na fluorescência ultravioleta (FUV) e na similaridade entre o espectro de excitação e emissão de compostos orgânicos não polares extraídos da água do mar e aqueles presentes na maioria dos petróleos e óleos refinados.

O uso do método de fluorescência para avaliação de concentrações de resíduos de óleo dissolvidos e/ou dispersos em camada fina dispersos na água do mar, adotados como um método de investigação, tem mostrado bons resultados nas regiões vizinhas de derrames de óleo. Além de ser um método de fácil execução e custo relativamente baixo quando comparado às demais técnicas, conduz a resultados expressivos de óleo, mesmo em baixas concentrações (Ehrhardt & Knap, 1989).

Uma vez que o interesse desse estudo é a estimativa dos hidrocarbonetos originários do petróleo, utilizou-se um óleo cru Carmópolis como um padrão arbitrário. Esse óleo foi obtido no TEBAR, sendo um óleo de grande circulação na região.

Avaliação do método

Os brancos apresentaram concentrações médias de $0,12 \mu\text{g.L}^{-1}$ e desvio padrão de $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes de óleo Carmópolis. Esse valor de branco foi descontado das concentrações encontradas para as amostras de água.

O limite de detecção foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão dos brancos (Quevauviller, *et al.*, 1992, Maynard., 1990), e o valor encontrado foi de $0,15 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes de óleo Carmópolis.

O desvio padrão relativo entre as réplicas variou entre 0 e 128%, sendo que 96% dos resultados encontrados estão abaixo de 60%. Estes resultados são considerados aceitáveis e foram obtidos por outros autores (Ehrhardt & Knap, 1989; Weber & Bicego, 1991).

Resultados para água

As concentrações de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HPDD) nas águas

subsuperficiais da Plataforma Interna e Canal de São Sebastião, são expressas em $\mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes de óleo Carmópolis. Os resultados são apresentados abaixo e subdivididos em três partes: água coletada no domínio externo do Canal (Fig.1), ao longo do Canal e por ocasião do derrame (Fig. 2).

Água do domínio externo ao Canal de São Sebastião

A Tabela 1 apresenta as concentrações de HPDD nas amostras de água coletada no domínio externo da Plataforma de São Sebastião (Fig. 1).

Segundo Marchand (1980), concentrações acima de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ são típicas de regiões marinhas afetadas pela introdução de hidrocarbonetos de petróleo ou derivados. Gordon *et al.* (1974) encontrou níveis médios menores que $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes de óleo cru Venezuelano, para a região Noroeste do Oceano Atlântico.

Tab. 1. Concentração de HPDDs ($\mu\text{g.L}^{-1}$) fevereiro de 1994

| Pontos da Plataforma Interna | HPDDs $\mu\text{g.L}^{-1}$ |
|------------------------------|----------------------------|
| 17 | 1,77 |
| 18 | - |
| 19 | 0,60 |
| 20 | 0,51 |
| 21 | 0,53 |
| 22 | 0,42 |
| 23 | 2,50 |
| 24 | 2,43 |
| 25 | 0,55 |
| 26 | 1,85 |
| 27 | 0,62 |
| 28 | 0,53 |
| 29 | 0,49 |
| 30 | 0,52 |
| 31 | 2,26 |
| 32 | 0,35 |
| 33 | 0,74 |
| 34 | 0,40 |
| 35 | 0,45 |
| 36 | 0,50 |
| 37 | 0,88 |

As concentrações variaram de $0,35$ a $2,50 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo que três (#23, #24 e #31) das vinte amostras, apresentaram concentrações entre $2,26$ e $2,50 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes em óleo Carmópolis. 71% das amostras apresentaram concentrações abaixo de $1,00 \mu\text{g.L}^{-1}$, e a maioria estava entre $0,35$ e $0,62$

$\mu\text{g.L}^{-1}$, caracterizando a região como pouco afetada pela contribuição de hidrocarbonetos de petróleo. Valores médios similares ($0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$) foram encontrados por Law *et al.* (1994), em 1990 e 1991, nas águas costeiras do Reino Unido (Inglaterra e País de Gales). Law *et al.* (*op. cit.*) constataram que em 1992 essa média subiu para $2,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, e associaram os altos valores encontrados às atividades de navegação.

Água do Canal de São Sebastião

A variação das concentrações de HPDDs nas amostras de água coletadas mensalmente são apresentadas na Tabela 2. Os resultados indicam baixa concentração desses compostos na grande maioria das amostras.

Todas as amostras coletadas em outubro de 1993 (coleta preliminar), apresentaram concentrações de hidrocarbonetos do petróleo abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, demonstrando que de maneira geral, na época, as águas não se encontravam poluídas. Durante o período de monitoramento os níveis variaram de $<0,15$ (limite de detecção) a $2,64 \mu\text{g.L}^{-1}$, com uma exceção encontrada em julho de 1994, no ponto Indaiá (#11) que apresentou $10,02 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Somente 56 amostras (11%) apresentaram concentrações acima de $1,00 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo cinco delas, acima de $2,00 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os valores encontrados são, de uma maneira geral, menores dos que os obtidos por Bicego (1988) no Canal de São Sebastião (63% das amostras acima de $1,00 \mu\text{g.L}^{-1}$).

As concentrações do Canal de São Sebastião foram menores dos que as encontradas por Domenico *et al.* (1994) na Baía Augusta, uma das regiões mais industrializadas da Sicília, variando entre $1,36$ e $5,97 \mu\text{g.L}^{-1}$ em equivalentes de óleo Kuwait. Lara *et al.* (1995) encontraram concentrações próximas à $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes de óleo Medianita na Baía Blanca, onde está localizado um dos mais importantes portos da Argentina. No Mar da Irlanda, na região de influência do Rio Mersey, que é proveniente de uma área altamente industrializada, Law (1981) encontrou valores entre $2,1$ a $3,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. As velocidades médias das correntes nas Baías Augusta e Blanca são, respectivamente, $0,4$ e $2,9 \text{ km.h}^{-1}$. No Canal de São Sebastião a velocidade é de aproximadamente $3,5 \text{ km.h}^{-1}$ (Furtado, 1978), fator que auxilia na maior dispersão e/ou diluição de poluentes no ambiente marinho.

No Canal de São Sebastião as correntes são principalmente em função dos ventos e, perturbações meteorológicas podem reverter os padrões predominantes (correntes sudoeste) (Furtado *et al.*, 1987; Weber & Bicego, 1991). Devida à complexa

circulação superficial, nenhuma tendência regular pôde ser observada nas distribuições temporais e/ou espaciais de HPDDs.

As concentrações em água do mar encontradas neste estudo são consideradas baixas e comparáveis aos teores encontrados por Weber e Bicego (1990) e Bicego *et al.* (1996) na região da Península Antártica.

Resultados na água do mar do Canal após o derrame de maio de 1994

Em maio de 1994, com a ruptura de um oleoduto que corre paralelo à linha costeira do Canal de São Sebastião, 2700 toneladas de óleo Sergipano Terra foram derramados no canal, próximo a praia de Barequeçaba (#5) (CETESB, 1994). Para se verificar a influência do derrame nos níveis de HPDDs na água do Canal, amostragens durante 5 dias consecutivos foram feitas em 2 pontos próximos ao ponto de ruptura do oleoduto (CEBIMar e Barequeçaba, que são os pontos 4 e 5, respectivamente) e 1 ao norte do canal (Cigarras, #2), bem como uma coleta nas demais estações.

As concentrações estão apresentadas na Tabelas 2 e 3 e mostram que no segundo dia após o derrame, as concentrações médias encontradas no CEBIMar e Barequeçaba foram de $49,61$ e $34,21 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo que o maior valor encontrado foi em Barequeçaba (#5), $84,72 \mu\text{g.L}^{-1}$. Essas concentrações são da mesma ordem de magnitude dos níveis encontrados ao lado de um petroleiro ($45,29 \mu\text{g.L}^{-1}$), no Canal de São Sebastião, que estava emanando óleo continuamente, formando uma mancha iridescente na superfície (Weber e Bicego, 1991).

No naufrágio do navio petroleiro Amoco Cadiz, no Canal da Mancha, aproximadamente 223 milhões de óleo Árabe e Iraniano vazaram (Gundlach, *et al.* 1983; Marchand, 1980). Law (1981) reportou uma variação de $2,7$ a $240 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes do óleo Ekofisk na água naquela ocasião. Em São Sebastião, 2,7 milhões de litros vazaram e as concentrações encontradas estão dentro da faixa encontrada por Law (*op. cit.*), com o maior valor igual a $84,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalentes do óleo Carmópolis (Tab. 2). O óleo ficou "empoçado" na enseada da praia de Barequeçaba, e esta região não foi amostrada por dificuldades de acesso. Os pontos coletados situam-se nas margens do Canal, locais onde a correnteza é forte e facilita a dissolução e/ou dispersão do óleo. Estes fatores e, principalmente a diferença entre os portes desses acidentes, podem explicar porque concentrações mais altas não foram encontradas em Barequeçaba (#5), em São Sebastião.

Tab. 2. Variação das concentrações de HPDDs ($\mu\text{g.L}^{-1}$ eq. óleo Carmópolis) - Canal de São Sebastião - outubro/93 e abril/95

| Praia | Pt | out/93 | Mar/94 | Abr/94 | Mai/94 | Jun/94 | Jul/94 | Ago/94 |
|---------------|----|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|--------------|-------------|
| Caraguatatuba | 1 | 0,15 - 0,75 | 0,70 - 1,23 | - | 0,63 - 1,10 | 0,36 - 0,42 | 0,79 - 1,01 | 0,29 - 0,39 |
| Cigarras | 2 | 0,36 - 0,49 | 0,80 - 1,17 | - | 2,87 - 3,36 | 0,32 - 0,45 | 0,56 - 0,60 | 0,48 - 0,70 |
| Araçá | 3 | 0,18 - 0,99 | 0,62 - 1,14 | 0,32 - 0,43 | 11,44 - 13,33 | 1,07 - 2,07 | 0,81 - 1,15 | 0,48 - 0,57 |
| Cebimar | 4 | <LD | 0,98 - 1,16 | 0,15 - 0,63 | 42,83 - 55,75 | 1,23 - 2,06 | 0,87 - 1,47 | 0,51 - 0,76 |
| Barequeçaba | 5 | <LD - 0,25 | 1,34 - 1,99 | 0,22 - 0,29 | 7,55 - 84,72 | 0,81 - 1,29 | 0,70 - 1,22 | 0,60 - 0,71 |
| Bonete | 6 | 0,27 - 0,39 | - | - | - | - | - | - |
| Curral | 7 | <LD - 0,19 | 0,49 - 0,55 | 0,27 - 0,40 | 1,90 - 3,37 | 0,59 - 0,80 | 0,55 - 1,14 | 0,41 - 0,44 |
| Portinho | 8 | <LD | 0,38 - 0,46 | <LD - 0,33 | 1,68 - 2,37 | 0,67 - 0,88 | 0,74 - 1,03 | 0,31 - 0,95 |
| Brava | 9 | 0,20 - 0,38 | 0,33 - 0,52 | 0,21 - 0,33 | 0,35 - 0,50 | 1,01 - 1,31 | 0,38 - 1,39 | 0,38 - 1,02 |
| Estaleiro | 10 | 0,17 - 0,19 | 0,34 - 0,42 | 0,17 - 0,33 | 0,55 - 2,27 | 0,38 - 1,05 | 0,46 - 0,65 | 0,25 - 0,68 |
| Indaiá | 11 | 0,20 - 0,23 | 0,42 - 0,67 | 0,17 - 0,34 | - | 0,47 - 0,62 | 1,22 - 10,02 | 0,73 - 1,14 |
| Siriúba | 12 | 0,33 - 0,88 | 0,42 - 0,58 | 0,22 - 0,23 | 0,92 - 2,24 | 0,48 - 0,85 | 0,58 - 1,12 | 1,46 - 1,65 |
| Armação | 13 | 0,35 - 0,41 | 0,25 - 0,27 | 0,18 - 0,57 | 0,55 - 2,31 | 0,29 - 0,50 | 0,60 - 1,06 | 0,67 - 0,98 |
| Canas | 14 | 1,04 | 0,31 - 0,56 | 0,30 - 0,75 | 2,89 - 4,38 | 0,26 - 0,47 | 0,63 - 0,70 | 0,67 - 1,01 |
| Jabaquara | 15 | - | 0,31 - 0,58 | - | - | 0,18 - 0,40 | 0,30 - 0,77 | 0,54 - 0,92 |
| Castelhanos | 16 | - | <LD - 0,17 | - | - | 0,28 - 0,34 | 0,43 - 0,81 | 0,35 - 0,87 |

| Praia | Pt | Set/94 | Out/94 | Nov/94 | Dez/94 | Jan/95 | Fev/95 | abr/95 |
|---------------|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Caraguatatuba | 1 | 0,49 - 0,66 | 0,36 - 0,41 | 0,31 - 0,75 | 0,32 - 0,40 | 0,16 - 0,32 | 0,53 - 0,59 | 0,32 - 0,44 |
| Cigarras | 2 | 0,43 - 0,81 | 0,42 - 0,84 | 0,48 - 0,64 | 0,31 - 0,47 | 0,22 - 0,34 | 0,53 - 0,84 | 0,17 - 0,27 |
| Araçá | 3 | 0,55 - 1,05 | 0,33 - 0,76 | 1,24 - 1,60 | 0,45 - 0,63 | 0,18 - 0,23 | 0,31 - 0,42 | 1,46 - 2,64 |
| Cebimar | 4 | 0,41 - 0,47 | 0,41 - 0,55 | 0,37 - 0,59 | 0,20 - 0,46 | 0,29 - 0,57 | 0,15 - 0,32 | 0,39 - 0,81 |
| Barequeçaba | 5 | 0,31 - 0,46 | 0,40 - 1,13 | 0,34 - 0,82 | 0,22 - 0,24 | <LD - 0,62 | 0,25 - 0,46 | 0,30 - 0,54 |
| Curral | 7 | 0,30 - 0,64 | 0,38 - 0,85 | 0,20 - 0,29 | 0,26 - 0,48 | 0,30 - 0,60 | 0,48 - 0,50 | <LD |
| Portinho | 8 | 0,34 - 0,95 | 0,46 - 0,88 | 0,18 - 0,29 | <LD | 0,17 - 0,32 | 0,46 - 0,82 | <LD |
| Brava | 9 | 0,41 - 0,65 | 0,51 - 1,36 | <LD - 0,29 | <LD - 0,19 | <LD - 0,38 | 0,30 - 0,46 | <LD |
| Estaleiro | 10 | 0,60 - 0,73 | 0,37 - 1,06 | 0,24 - 0,44 | 0,16 - 0,17 | 0,18 - 0,79 | 0,34 - 0,47 | 1,53 - 1,56 |
| Indaiá | 11 | 0,59 - 0,92 | 0,69 - 1,11 | 0,30 - 0,80 | 0,55 - 0,82 | 0,28 - 0,35 | 0,29 - 0,50 | <LD - 0,17 |
| Siriúba | 12 | 0,42 - 0,57 | 0,45 - 0,48 | 0,19 - 0,82 | 0,27 - 0,39 | 0,25 - 0,31 | 0,28 - 0,50 | <LD |
| Armação | 13 | 0,27 - 0,77 | 0,38 - 0,55 | 0,46 - 1,03 | 0,15 - 0,26 | 0,17 - 0,38 | 0,43 - 0,67 | 0,15 |
| Canas | 14 | 0,48 - 0,68 | 0,45 - 0,61 | 0,15 - 0,31 | <LD - 0,17 | 0,26 - 0,28 | 0,16 - 0,35 | <LD - 0,21 |
| Jabaquara | 15 | 0,39 - 1,20 | 0,37 - 1,22 | 0,48 - 0,60 | 0,42 - 0,53 | <LD - 0,20 | 0,33 - 0,51 | <LD - 0,21 |
| Castelhanos | 16 | 0,43 - 0,71 | 0,69 - 1,55 | 0,53 - 1,32 | 0,25 - 0,54 | <LD - 0,49 | - | - |

LD = 0,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tab. 3. Níveis médios de HPDDs ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - maio de 1994

| Praias | Pontos\ Dias | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|---------------|--------------|------|------|------|------|------|
| Caraguatatuba | 1 | | 0,82 | | | |
| Cigarras | 2 | | 3,14 | 2,97 | 1,25 | 2,01 |
| Araçá | 3 | 12,1 | | | | |
| Cebimar | 4 | 49,6 | 19,6 | 2,21 | 1,78 | 3,25 |
| Barequeçaba | 5 | 34,2 | | 14,6 | 5,22 | 2,18 |
| Curral | 7 | | | | 2,72 | |
| Portinho | 8 | | | | 2,06 | |
| Brava | 9 | | | | 0,45 | |
| Estaleiro | 10 | | | | 1,35 | |
| Indaiá | 11 | - | | | | |
| Siriúba | 12 | | | 1,62 | | |
| Armação | 13 | | | 1,21 | | |
| Canas | 14 | | | 3,81 | | |
| Jabaquara | 15 | - | | | | |
| Castelhanos | 16 | - | | | | |

No Araçá (#3), concentrações mais baixas foram observadas, embora muito acima do valor normalmente encontrado para esse local (Tabs 2 e 3). Em Cigarras (#2) e Canas (#14), situados ao norte do canal, foram registradas concentrações altas ainda no terceiro e quarto dia após o derrame (3,14 e 3,81 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente). Esses pontos são os mais afastados do local do derrame ainda dentro do canal.

No terceiro dia as concentrações médias já haviam diminuído 57% em Barequeçaba, mas ainda foram altas (14,63 $\mu\text{g.L}^{-1}$). No dia seguinte, encontrou-se um valor médio de 5,22 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Esse padrão de decréscimo também foi observado por Ehrhardt *et al.* (1992) num experimento de fotooxidação com o óleo Nigeriano. Segundo esses autores, o decréscimo das concentrações de HPDDs medidas por espectroscopia de fluorescência, não significa necessariamente um decréscimo nas concentrações de resíduos de óleo. Pode indicar a transformação de hidrocarbonetos fluorescentes em produtos de oxidação menos ou não fluorescentes.

No dia 21/05 foram observados, em Cigarras e CEBIMar (#2 e #4), concentrações mais altas do que aquelas encontradas no dia anterior, provavelmente devido à uma pequena mancha que entrou no Canal na direção sul para norte (CETESB, 1994).

Os pontos 15 e 16 (Jabaquara e Castelhanos) não foram amostrados nesse período por falta de embarcação adequada que pudesse chegar ao local em condições seguras.

A maioria das estações apresentaram níveis maiores de HPDDs quando comparados aos meses anteriores, evidenciando a contribuição do óleo derramado por todo o Canal. Quanto a recuperação da comunidade biológica, são necessários estudos mais específicos, pois o fato das águas estarem novamente sob condições tidas como normais, não significa que a riqueza e abundância das espécies já tenham se restabelecido.

Sedimentos

Avaliação do método

Os brancos do método foram determinados para alifáticos e aromáticos e descontados em todas as amostras. A concentração média para o branco de n-alcenos totais (Σ n-alc.) foi de 58 ng.g^{-1} e para os alifáticos totais (Σ -alif.) de 254 ng.g^{-1} .

O limite de detecção foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão dos brancos (Quevauviller *et al.*, 1992; Maynard, 1990), sendo de 117 ng.g^{-1} para Σ n-alc, 152 ng.g^{-1} para Σ alif e 1,9 ng.g^{-1} para os compostos aromáticos.

Análises de 4 subamostras de um mesmo sedimento mostraram boa precisão analítica entre as réplicas. O desvio padrão relativo para os n-alcenos individuais e isoprenóides variou de 1,7 a 19,1% e entre 3,5 e 39,2% para os compostos aromáticos. Estes resultados são aceitáveis quando se trata de análises de traços em amostras ambientais e são semelhantes aos obtidos por outros autores (Maynard, 1990; Farrington & Tripp, 1975).

Resultados

A Tabela 4 apresenta os teores de hidrocarbonetos dos sedimentos do Domínio Externo da Plataforma de São Sebastião (Fig. 1) e as Tabelas 5 a 8 os teores dos sedimentos coletados em outubro de 1993, março, junho e dezembro de 1994 no Canal de São Sebastião (Fig. 2). Nessas tabelas são apresentadas as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (Σ alif) e a somatória dos n-alcenos (Σ n-alc), bem como as razões pristano/fitano, ímpar/par, ímpar/par <21 e ímpar/par >22.

As concentrações de hidrocarbonetos totais nos sedimentos costeiros podem variar de 5 a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sem serem considerados como poluídos (Snedaker *et al.*, 1995; Volkman *et al.*, 1992 e UNEP, 1991). O fitoplâncton marinho sintetiza n-alcenos como n-C₁₅, n-C₁₇, n-C₁₉ e n-C₂₁ (NRC, 1985; Blumer *et al.*, 1971; Youngblood *et al.*, 1971; Clark e Blumer, 1967). Os n-alcenos de origem terrestre são

associados principalmente a plantas superiores e são formados por compostos com pesos moleculares mais elevados, apresentando cadeias com número ímpar de carbono que vão de n-C₂₃ a n-C₃₃ (Volkman *et al.*, 1992; Caldicott e Eglinton, 1973; Eglinton *et al.*, 1962).

Por outro lado, os hidrocarbonetos de origem do petróleo não mostram predominância de cadeias com números pares ou ímpares de carbono e apresentam normalmente cromatogramas com distribuição uniforme de n-alcenos (UNEP/IAEA, 1991; NRC, 1985). Portanto, a razão ímpar/par pode ser um indicativo da origem dos hidrocarbonetos.

Os resultados dos hidrocarbonetos dos sedimentos analisados são apresentados abaixo, subdivididos em três seções: Sedimentos do Domínio Externo do Canal, Sedimentos do Canal de São Sebastião e Sedimentos sob Influência do Derrame de maio de 1994.

Sedimentos do Domínio Externo do Canal

As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos totais variaram entre 184 e 7027 ng.g⁻¹ e os n-alcenos totais variaram entre 184 e 4141 ng.g⁻¹, sendo que os maiores valores foram encontrados na amostra 31 (Tab. 4). Os demais sedimentos apresentaram concentrações abaixo de 2907 ng.g⁻¹ de Σ alif e 1747 ng.g⁻¹ de Σ n-alc.

Esses sedimentos podem ser subdivididos em três grupos distintos, quanto a origem dos hidrocarbonetos.

No primeiro grupo da Tabela 4, estão os sedimentos #18, #19, #20, #23, #24, #25 e #27 com concentrações de Σ n-alc entre 184 e 394 ng.g⁻¹ e Σ alif entre 184 e 1185 ng.g⁻¹. Os n-alcenos representam a quase totalidade dos hidrocarbonetos alifáticos e na maioria desses sedimentos não foi encontrado o fitano. A distribuição dos n-alcenos mostra uma predominância de compostos com número ímpar de carbonos, típico de contribuições de material de plantas terrestres. A granulometria destes sedimentos, com mais de 85 % de areia, não favorece a acumulação de orgânicos e daí os baixos níveis observados. O segundo grupo da Tabela 4, pontos #26, # 28, # 30, # 31, # 32 e # 36, apresenta concentrações de hidrocarbonetos bem maiores que o grupo anterior : total de n-alcenos > 990 ng.g⁻¹ e total de alifáticos > 1341ng.g⁻¹ (Tab. 4). A amostra com maior concentração de HCs era também a mais rica em silte-argila (94,6%), fator que favorece a retenção da matéria orgânica. Estes sedimentos apresentam uma forte contribuição biogênica já que predominam os n-alcenos de cadeia ímpar, porém uma pequena contribuição de hidrocarbonetos de petróleo também foi observada.

Por fim, o terceiro grupo da Tabela 4, os sedimentos # 17, # 21, # 22, # 33, # 34, # 35 e # 37, tal como o primeiro grupo também apresentou baixos níveis de HCs (< 1315ng.g⁻¹) porém a contribuição dos hidrocarbonetos de petróleo aqui é mais evidente: a distribuição dos n-alcenos é uniforme, isto é, não há predomínio dos ímpares sobre os pares. A granulometria, com mais de 80% de areia na sua composição, pode ser o fator responsável pela baixa concentração de hidrocarbonetos, mesmo em lugares de contínua entrada de petróleo, uma vez que não são sedimentos propícios para a retenção da matéria orgânica.

Portanto, na ordem dos Grupos apresentada na Tabela 4, podemos classificar os sedimentos do domínio externo em 3 tipos quanto a origem dos seus hidrocarbonetos :

1º Grupo: sedimentos que recebem quase que exclusivamente contribuição biogênica de HCs.

2º Grupo: sedimentos que recebem contribuição biogênica e antropogênica, mas com predominância de hidrocarbonetos biogênicos de plantas superiores terrestres da Ilha de São Sebastião.

3º Grupo : sedimentos que recebem contribuição biogênica e antropogênica, mas com predominância de hidrocarbonetos de petróleo, ou seja, antropogênica.

A média das concentrações do Σ alif e Σ n-alc de cada grupo foi calculada (Tab. 4) e verificou-se que o 2º grupo, onde os hidrocarbonetos das plantas superiores terrestres têm predominância, apresenta concentrações médias dessas variáveis bem superiores às dos demais grupos, evidenciando que esse tipo de contribuição é realmente importante e pode dificultar a interpretação dos resultados quanto a origem dos hidrocarbonetos.

Esses valores comprovam a observação feita por Volkman *et al.* (1992), que em lugares onde há entrada significativa de n-alcenos derivados de plantas superiores, os valores de hidrocarbonetos podem ser 2 ou 3 vezes superiores a faixa normalmente assumida de 5 a 10 ug.g⁻¹ para sedimentos não contaminados por petróleo.

Sedimentos do Canal de São Sebastião

Outubro de 1993

Na coleta preliminar realizada em outubro de 1993, as concentrações de Σ n-alc variaram de 62 a 2530 ng.g⁻¹ e as concentrações de Σ alif entre 208 e 6656 ng.g⁻¹ (Tab. 5). Os pontos Cigarras (#2), Siriúba (#12), Armação (#13), Indaiá (#11) e Canas (#14), situados ao norte, e Araçá (#3) e Estaleiro (#10) situados no compartimento central do Canal, apresentaram as maiores concentrações de Σ n-alc,

Tab. 4. Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (ng.g^{-1}) e suas relações diagnósticas nos sedimentos coletados no domínio externo da Plataforma Interna de São Sebastião

| 1º grupo | 18 | 19 | 20 | 23 | 24 | 25 | 27 | média |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 184,3 | 319,3 | 272,0 | 239,0 | 393,8 | 194,3 | 261,0 | 266,2 |
| prist/fit | - | 1,2 | - | - | 1,5 | - | 1,3 | 1,3 |
| ímpar/par | 2,7 | 2,8 | 2,7 | 2,4 | 1,9 | 2,7 | 2,1 | 2,5 |
| ímp/par<21 | 1,7 | 1,5 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | 1,4 | 0,9 | 1,3 |
| ímp/par>22 | 3,3 | 4,8 | 4,0 | 4,3 | 2,7 | 4,3 | 9,8 | 4,8 |
| Σalif | 184,3 | 435,0 | 382,8 | 360,5 | 1184,5 | 298,1 | 467,5 | 473,2 |
| 2º grupo | 26 | 28 | 30 | 31 | 32 | 36 | média | |
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 990,2 | 1329,4 | 1670,3 | 4140,7 | 1746,9 | 1244,2 | 1853,6 | |
| prist/fit | 1,9 | 2,0 | 1,5 | 2,7 | 2,5 | 2,2 | 2,1 | |
| ímpar/par | 3,1 | 3,2 | 1,7 | 2,7 | 1,9 | 2,1 | 2,5 | |
| ímp/par<21 | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,5 | 1,6 | 1,2 | 1,3 | |
| ímp/par>22 | 3,6 | 3,8 | 1,9 | 3,0 | 2,0 | 2,5 | 2,8 | |
| Σalif | 1341,4 | 2033,0 | 2605,3 | 7026,7 | 2651,4 | 1781,9 | 2906,6 | |
| 3º grupo | 17 | 21 | 22 | 33 | 34 | 35 | 37 | média |
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 286,4 | 640,9 | 372,6 | 777,9 | 1028,2 | 874,2 | 1315,1 | 756,5 |
| pristano/fitano | - | 1,3 | - | - | 1,1 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |
| ímpar/par | 1,7 | 1,9 | 1,4 | 1,7 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 |
| ímp/par<21 | 1,8 | 1,2 | 1,3 | 1,5 | 1,3 | 1,2 | 1,3 | 1,4 |
| ímp/par>22 | 1,7 | 2,5 | 1,4 | 1,7 | 1,2 | 1,3 | 1,5 | 1,6 |
| Σalif | 307,6 | 1143,4 | 381,4 | 837,8 | 1147,9 | 972,0 | 2702,3 | 1070,4 |

com concentrações entre 1121 e 2530 ng.g^{-1} . As distribuições de HCs nestes sedimentos são muito semelhantes. A série dos n-alcenos e isoprenóides estão presentes. Nestas amostras, é nítida a predominância dos compostos n-C₂₅, n-C₂₇, n-C₂₉, n-C₃₁ e n-C₃₃, típicos de plantas superiores (Volkman *et al.*, 1992; Caldicott e Eglinton, 1973; Eglinton *et al.*, 1962), como foi para os sedimentos analisados no domínio externo, próximos da Ilha de São Sebastião (#26, #28, #30 e #31). Esse tipo de distribuição é característico de sedimentos que recebem forte contribuição de matéria orgânica de origem terrestre, razão ímpar/par>22 na Tabela 5, mas que também contam com contribuição de hidrocarbonetos de petróleo. Os pontos #2, #3, #10, #11 e #12 apresentaram um acentuado envelope complexo mal resolvido (ECMR) nos seus cromatogramas, o que é indicativo da contribuição do petróleo. Cigarras (#2) e Araçá (#3) apresentaram as maiores concentrações de Σalif (6656 e 4219 ng.g^{-1}) entre todos os sedimentos do Canal (Tab. 5).

Março de 1994

Em relação à coleta preliminar de Outubro de 93, a contribuição de hidrocarbonetos de origem

biogênica no mês de março foi maior, o que pode ser comprovado pelo aumento na razão ímpar/par da Tabela 6, entre os dois períodos. Predominaram os compostos com número ímpar de carbono, na faixa que compreende o n-C₂₃ a n-C₃₅, típicos de plantas superiores. Para os hidrocarbonetos de baixo peso molecular, com exceção do ponto controle, predominou o n-C₁₇, que é típico de contribuição do fitoplâncton (NRC, 1985; Blumer *et al.*, 1971; Youngblood *et al.*, 1971; Clark & Blumer, 1967).

As concentrações de $\Sigma n\text{-alc}$ e Σalif variaram entre 223 e 2704 ng.g^{-1} 34 e 5144 ng.g^{-1} respectivamente, sendo que novamente, os maiores valores foram encontrados em Cigarras (#2), Araçá (#3), CEBIMar (#4), Indaiá (#11) e Canas (#14) Tabela 6. Esses sedimentos apresentaram distribuições de hidrocarbonetos muito semelhantes entre si, com a presença da série de n-alcenos e os isoprenóides pristano e fitano.

Os sedimentos, tal como em outubro/93, apresentam características de que houve contribuição de hidrocarbonetos de petróleo, mesmo que em baixas concentrações, quando comparadas as biogênicas.

Tab. 5. Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (ng.g⁻¹) e suas relações diagnósticas - outubro de 1993 - Canal de São Sebastião

| Preliminar | Caraguá | Cigarras | Araçá | CEBIMar | Bare | Bonete | Curral |
|-----------------------|---------|----------|--------|---------|-------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 172,6 | 2299,4 | 1376,2 | 382,1 | 542,0 | 247,5 | 450,1 |
| pristano/fitano | - | 1,8 | 1,3 | - | 1,2 | - | - |
| impar/par | 1,3 | 2,3 | 2,2 | 2,1 | 1,9 | 1,1 | 0,8 |
| imp/par<21 | 1,4 | 2,9 | 2,2 | 1,7 | 1,3 | 1,2 | 7,4 |
| imp/par>22 | 1,2 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,3 | 1,0 | 0,7 |
| Σalif | 326,5 | 6655,9 | 4218,9 | 469,4 | 814,9 | 663,9 | 6358,7 |

| Preliminar | Portinho | Brava | Estaleiro | Indaiá | Siriúba | Armação | Canas |
|-----------------------|----------|-------|-----------|--------|---------|---------|--------|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 62,0 | 190,5 | 1743,9 | 1794,4 | 2530,3 | 2020,8 | 1121,2 |
| pristano/fitano | - | - | 2,2 | 1,3 | 1,2 | 1,6 | 1,8 |
| impar/par | 4,5 | 2,2 | 3,4 | 3,8 | 4,0 | 3,5 | 4,1 |
| imp/par<21 | 2,4 | - | 8,7 | 1,6 | 1,7 | 1,7 | 1,6 |
| imp/par>22 | 5,2 | 1,8 | 3,1 | 4,2 | 4,3 | 3,7 | 4,8 |
| Σalif | 208,0 | 445,4 | 2502,4 | 1794,4 | 2530,3 | 2020,8 | 1121,2 |

Tab. 6. Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (ng.g⁻¹) e suas relações diagnósticas - março de 1994 - Canal de São Sebastião

| Março | Cigarras | Araçá | Cebimar | Bare | Curral | Estaleiro | Indaiá | Canas | Castel |
|-----------------------|----------|--------|---------|-------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 10 | 11 | 14 | 16 |
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 1493,1 | 1532,4 | 1187,4 | 800,7 | 223,3 | 485,7 | 2704,8 | 1362,4 | 281,5 |
| prist/fit | 1,2 | 1,9 | 2,7 | - | - | - | 0,8 | 1,6 | - |
| impar/par | 4,4 | 2,8 | 5,7 | 4,0 | 4,8 | 4,5 | 4,5 | 4,6 | 2,8 |
| imp/par<21 | 2,0 | 1,8 | 3,2 | 0,8 | 3,0 | - | 3,7 | 3,1 | - |
| imp/par>22 | 5,0 | 3,0 | 6,1 | 5,8 | 5,4 | 4,1 | 4,6 | 4,9 | 2,7 |
| Σalif | 3002,3 | 3098,8 | 1742,6 | 870,0 | 586,7 | 981,2 | 5144,7 | 2914,5 | 334,1 |

Sedimentos sob Influência do Derrame de maio de 1994

Junho de 1994

As concentrações de n-alcanos, no mês de junho, aumentaram em até 261% , em relação a coleta de março e variaram entre 87 a 4855 ng.g⁻¹. Os hidrocarbonetos alifáticos aumentaram em até 301 %, numa faixa de 293 a 6080 ng.g⁻¹ (Tab. 7).

Ao contrário do observado em março de 1994, a maioria dos sedimentos amostrados nesse período apresentou concentração de fitano maior do que de pristano (Tab. 7), que é um claro indicativo da

contribuição do petróleo. Além disso, com exceção do ponto controle (#16) e Araçá (#3), o complexo mal resolvido (ECMR) também foi encontrado, evidenciando ainda mais a presença do petróleo derramado sobre esses sedimentos.

Em todos os sedimentos os compostos predominantes são os ímpares de alto peso molecular n-C₂₅, n-C₂₇, n-C₂₉, n-C₃₁ e n-C₃₃. Entre os n-alcanos de baixo peso molecular, as maiores concentrações foram registradas para o n-C₁₇, típicas de contribuição planctônica (Volkman *et al.*, 1992; Caldicott & Eglinton, 1973; Eglinton *et al.*, 1962).

As maiores concentrações foram encontradas em Cigarras (#2), Canas (#14) e Indaiá (#11), situados ao norte do Canal (Fig. 1 e Tab. 7)

Os pontos CEBIMar (#4) e Estaleiro (#10) apresentaram concentrações de $\Sigma n\text{-alc}$ próximas a 1200 ng.g^{-1} e Σalif entre 1200 e 1400 ng.g^{-1} .

Esses resultados mostram que, ainda que predominem os hidrocarbonetos com número ímpar de carbonos na cadeia, esses sedimentos foram contaminados pelo óleo derramado.

Dezembro de 1994

Entre os sedimentos coletados em dezembro, isto é, 7 meses após o derrame, Cigarras (#2), Barequeçaba (#5), Indaiá (#11) e Canas (#14) são os que continuam com características de locais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. (Tab. 8).

As concentrações de $\Sigma n\text{-alc}$ variaram entre 49 e 5982 ng.g^{-1} , e as concentrações de Σalif totais foram de $27,6$ a 51030 ng.g^{-1} , sendo que os maiores valores foram encontrados em Barequeçaba (#5), com 51030 ng.g^{-1} , que é local mais próximo do vazamento do óleo ocorrido em maio de 1994.

Todos os sedimentos analisados, exceto Barequeçaba (#5), apresentaram valores da razão ímpar/par igual ou maior que 2,2, sendo que a contribuição predominante é de n-alcenos com alto peso molecular, provenientes de plantas superiores. (Tab. 8) Barequeçaba (#5) ainda mantém a razão ímpar/par < 21 abaixo de 1, o que indica a presença de muitos compostos de baixo peso molecular, provenientes de petróleo. Este sedimento coletado em dezembro, apresentou um aumento de 15 vezes nas concentrações de $\Sigma n\text{-alc}$ e 118 vezes para os hidrocarbonetos alifáticos totais, em relação ao coletado no mês de março.

Depois de Barequeçaba (#5), as maiores concentrações de $\Sigma n\text{-alc}$ e Σalif foram em Cigarras (#2), Indaiá (#11) e Canas (#14), tal como fora em junho/94 (Tabela 7). Esses níveis diminuíram em 30% para Cigarras (#2) e 60% para Canas (#14). Estes fatos indicam que, como em Barequeçaba (#5), o óleo ainda está presente nesses sedimentos, mesmo após 7 meses do acidente.

Nos pontos CEBIMar (#4) e Estaleiro (#10), também foi verificada uma diminuição das concentrações de hidrocarbonetos (tanto para $\Sigma n\text{-alc}$

Tab. 7. Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (ng.g^{-1}) e suas relações diagnósticas - junho de 1994 - Canal de São Sebastião

| Junho | Cigarras 2 | Araçá 3 | CEBIMar 4 | Bare 5 | Curral 7 | Estal 10 | Indaiá 11 | Canas 14 | Castel 16 |
|-----------------------|---------------|------------|--------------|-----------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 2615,1 | 251,1 | 595,0 | - | 175,2 | 586,6 | 1748,5 | 4855,4 | 133,4 |
| prist/fit | 0,9 | - | 0,6 | - | - | - | - | 1,7 | - |
| ímpar/par | 4,7 | 2,1 | 3,6 | - | 2,9 | 5,1 | 5,7 | 5,2 | 3,7 |
| ímp/par<21 | 5,3 | 1,4 | 3,0 | - | 2,1 | 4,0 | 3,1 | 5,0 | 1,3 |
| ímp/par>22 | 4,7 | 2,6 | 3,6 | - | 3,2 | 5,3 | 5,9 | 5,2 | 6,6 |
| Σalif | 3814,5 | 499,0 | 1195,5 | - | 2350,3 | 1086,4 | 3154,0 | 6080,4 | 293,3 |

Tab. 8. Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (ng.g^{-1}) e suas relações diagnósticas em dezembro de 1994 - Canal de São Sebastião

| Dezembro | Cigarras 2 | Araçá 3 | CEBIMar 4 | Bare 5 | Curral 7 | Estal 10 | Indaiá 11 | Canas 14 | Castel 16 |
|-----------------------|---------------|------------|--------------|-----------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| $\Sigma n\text{-alc}$ | 3722,6 | 1356,5 | 586,5 | 5982,0 | 70,3 | 379,5 | 3368,8 | 3255,4 | 49,2 |
| prist/fit | 1,2 | 1,5 | 1,4 | 1,0 | - | 0,6 | 0,7 | 1,9 | - |
| ímpar/par | 5,3 | 2,5 | 4,2 | 1,6 | 2,3 | 4,1 | 5,1 | 5,1 | 6,8 |
| ímp/par<21 | 2,4 | 2,3 | 2,5 | 0,8 | 1,3 | 2,2 | 3,3 | 3,4 | 0,0 |
| ímp/par>22 | 5,5 | 2,5 | 4,6 | 1,8 | 3,5 | 4,9 | 5,2 | 5,3 | 14,0 |
| Σalif | 5156,1 | 3998,5 | 842,1 | 51030,3 | 255,8 | 761,8 | 5095,5 | 5554,1 | 27,6 |

como para Σ alif). No CEBIMar (#4) a razão prist/fit volta a ser maior que um. Isso mostra que os sedimentos estão começando a se recuperar, com características semelhantes ao período pré-derrame. Curral (#7) e Castelhanos (#16) apresentaram as menores concentrações de Σ n-alc, sendo ainda menores que as encontradas em março/94. A predominância dos hidrocarbonetos de cadeias com número ímpar e acima de n-C₂₂ é nítida nesses pontos. Com exceção do sedimento da Praia de Barequeçaba (#5), na qual ocorreu o derrame, em dezembro as quantidades de hidrocarbonetos nos sedimentos já estavam menores. Isso, no entanto, não significa que os sedimentos já possam ser considerados isentos dos efeitos biológicos da contaminação anterior por petróleo ocorrida em maio de 1994.

Conclusões

Água do Canal de São Sebastião e do domínio externo ao Canal

A maioria das concentrações observadas fora da época do derrame são baixas e podem ser comparadas aos teores encontrados nas águas da Península Antártica por Weber & Bicego (1990) e Bicego *et al.* (1996). No entanto, em alguns pontos, teores acima de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ foram observados, a saber: na entrada sul do Canal e do outro lado da Ilha de São Sebastião, provavelmente devido a operações de lavagem dos tanques dos petroleiros fundeados na área. As áreas próximas ao emissário do Araça (# 3), também tendem a apresentar maiores valores de toda parte interna do Canal devido aos HCs do esgoto urbano. As marinas e a atividade de navegação no interior do Canal também contribuem significativamente para a introdução crônica de HCs na água superficial.

As concentrações de HPDDs encontradas no Canal de São Sebastião são similares àquelas encontradas no domínio externo da Plataforma Interna de São Sebastião, indicando uma influência não esperada do Canal sobre a região circunvizinha.

Influência do derrame de maio de 1994 para as amostras de água do Canal

A maioria das estações apresentaram altos níveis de HPDDs em maio, quando comparados aos meses anteriores, evidenciando a grande contribuição do óleo derramado para as águas do Canal de São Sebastião. Até pontos situados distante do local do

derrame, apresentaram alterações significativas nos teores de HPDDs. Mesmo 3 meses depois do acidente, as águas ainda apresentaram concentrações elevadas provenientes do óleo residual impregnado nos costões rochosos ou praias.

Sedimentos do domínio externo

Os sedimentos se apresentaram subdivididos em três grupos segundo a origem dos hidrocarbonetos: os que receberam predominantemente contribuição biogênica, os que receberam contribuição antropogênica e biogênica mas com predominância da segunda e os que receberam predominantemente contribuição antropogênica.

Sedimentos do Canal

Mesmo estando em concentrações baixas os hidrocarbonetos de petróleo estão quase sempre presentes em sedimentos do Canal. Em alguns pontos a contribuição de hidrocarbonetos de petróleo é bastante significativa.

Efeito do derrame de maio de 1994 para as amostras de sedimentos do Canal

Nos pontos amostrados, os sedimentos apresentaram um acentuado aumento nos níveis de HCs. Mesmo decorridos sete meses após o derrame ainda havia uma significativa contribuição de HCs de petróleo nestes sedimentos.

Agradecimentos

À FAPESP, pelo auxílio financeiro concedido através do Projeto OPISS, à CETESB, pela infraestrutura concedida e auxílio financeiro através do Projeto "Biomonitoramento de Ecossistemas Aquáticos e de Transição", ao CEBIMar e ao IOUSP pela infra-estrutura.

Referências bibliográficas

Bicego, M. C. 1988. Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. 156p.

- Bícego, M. C.; Weber, R. R. & Ito, R. G. 1996. Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 32(7):549-553.
- Blumer, M.; Guilard, R. R. L. & Chase, T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 8: 183-189.
- Caldicott, A. B. & Eglinton, G. 1973. Surface waxces. *In*: Miller, L. P. ed. *Phytochemistry: Inorganic elements and special groups of chemicals*. New York, Van Nostrand - Reinhold. v. 3. p. 162-194.
- Clark Jr, R. C. & Blumer, M. 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 12: 79-87.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (São Paulo). 1994. Operação TEBAR V. Relatório de atendimento - Novembro/1994.
- Domenico, L.; Crisafi, E.; Magazzu, G.; Puglisi, A. & Rosa, A. 1994. Monitoring of petroleum hydrocarbon pollution in surface waters by a direct comparison of fluorescence spectroscopy and remote sensing techniques. *Mar. Pollut. Bull.*, 28(10):587-591.
- Eglinton, G.; Gonzalez, A.; Hamilton, R. J. & Raphael, R. A. 1962. Hydrocarbons constituents of wax coating of plants leaves. A taxonomic survey. *Phytochemistry*, 1: 89-109.
- Ehrhardt, M. & Knap, A. 1989. A direct comparison of UV fluorescence and GC/MS data of lipophilic open-ocean seawater extracts. *Mar. Chem.*, 26:179-188
- Ehrhardt, M. G.; Burns, K. A. & Bícego, M. C. 1992. Sunlight-induced compositional alterations in the seawater-soluble fraction of a crude oil. *Mar. Chem.*, 37:53-64.
- Farrington, J. W. & Tripp, B. 1975 Hydrocarbons in the marine environment. *Environ. Chem.*, 1:36-78.
- Furtado, V. V. 1978. Contribuição ao estudo da sedimentação atual no Canal de São Sebastião, Estado de São Paulo. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. 2 vol.
- Furtado, V. V.; Bícego, M. C. & Weber, R. R. 1987. Modelo de dispersão de óleo na região do Canal de São Sebastião. *In*: SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA - SÍNTESE DOS CONHECIMENTOS. Anais. Cananéia, 1987. São Paulo, ACIESP. v. 2. p.371-388.
- Gordon, D. C.; Keizer, P. D. Jr. & Dale, J. 1974. Estimates using fluorescence spectroscopy of the present state of petroleum hydrocarbon contamination in the water column of the Northwest Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 2:251-261.
- Gundlach, E. R.; Boehm, P. D.; Marchand, M.; Atlas, R. M.; Ward, D. M. & Wolfe, D. A. 1983. The Fate of Amoco Cadiz Oil. *Science*, 221:122-129.
- IOC/UNEP. 1984. Manuals and guides n° 13. Manual for monitoring oil and dissolved (dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and beaches. Paris, IOC/UNESCO. 35p.
- Lara, R. J.; Asteasuain, A.; Rusansky, C. & Asteasuain, R. 1995. Distribution of petroleum hydrocarbons in waters of the Bahía Blanca Bay, Argentina. *Mar. Pollut. Bull.* 30(4): 281-283.
- Law, R. J. 1981. Hydrocarbons concentrations in water and sediments from U.K. marine waters determined by fluorescence spectroscopy. *Mar. Pollut. Bull.*, 12(5): 153-157.
- Law, R. J.; Waldock, M. J.; Allchin, C. R.; Laslett, R. E. & Bailey, K. J. 1994. Contaminants in seawater around England and Wales: results from monitoring Surveys, 1990-1992. *Mar. Pollut. Bull.*, 28(11): 668-675.
- Marchand, M. H. 1980. The Amoco Cadiz Oil Spill. Distribution and evolution of hydrocarbon concentrations in seawater and marine sediments. *Environ. int.*, 4:421-429.
- Maynard, A. W. 1990. Environmental tests: Are they valid? *Chem. Technol.*, (March): 151-155.
- NRC. National Research Council. 1985. Oil in the sea, inputs, fates and effects. Washington, D.C., National Academy Press. 602p.

- Quevauviller, Ph.; Cofino, W.; Vijverberg, J.; Wells, D. E. & Griepink, B. 1992. Quality assurance in marine monitoring. In: PROCEEDINGS OF THE WORKSHOP HELD IN NOORDWIJKERHOUT. Netherlands, 21-23 de maio de 1990. 43p.
- Snedaker, S. C.; Glynn, P. W.; Rumbold, D. G. & Corcoran, E. F. 1995. Distribution of n-Alkanes in Marine Samples from Southeast Florida. Mar. Pollut. Bull., 30(1):83-89.
- UNEP/IAEA. 1991. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies n° 20 . 97p.
- Volkman, J. K.; Holdsworth, G. D.; Neill, G. P. & Bavor, H. J. Jr. 1992. Identification of natural, anthropogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. Sci total Environm., 112:203-219.
- Weber, R. R. & Bicego, M. C. 1990. Petroleum aromatic hydrocarbons in surface waters around Elephant Island, Antarctic Peninsula. Mar. Pollut. Bull., 21(9): 448-449.
- Weber, R. R. & Bicego, M. C. 1991. Survey of petroleum aromatic hydrocarbons in the São Sebastião Channel, SP, Brazil, November 1985 to August 1986. Bolm Inst. oceanogr., S Paulo, 39(2):117-121
- Youngblood, W. W.; Blumer, M.; Guillard, R. L. & Fiori, F. 1971. Saturated and insaturated hydrocarbons in marine bentic algal. Mar. Biol., 8:190-201.
- (Manuscrito recebido 5 dezembro 1997; revisado 12 fevereiro 1998; aceito 12 março de 1998)*