

Biomarcadores e “fingerprints” de hidrocarbonetos nos sedimentos de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia

Joil José Celino¹, Jorge Alberto Trigüis², Isa Guimarães Veiga² & Antônio Fernando de Souza Queiroz¹

Resumo A Baía de Todos os Santos, localizada no Recôncavo Baiano, é a maior baía navegável do Brasil. Com aproximadamente 450 Km de extensão, sua orla é recoberta por extenso manguezal que se desenvolve sobre um substrato úmido, rico em minerais argilosos e matéria orgânica. Ecossistemas marinhos costeiros, especialmente sistemas em baías, estão sobre constante estresse causado pelo desenvolvimento urbano e industrial. Manguezais são classificados como o mais sensível ambiente costeiro e pode ser seriamente afetado pela contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, oriundos de derrames acidentais durante as operações de exploração, produção e refino. Este estudo desenvolvido no norte da Baía de Todos os Santos objetivou avaliar a possibilidade do impacto ambiental crônico induzido por 50 anos de exposição à atividades da indústria do petróleo. A contaminação foi investigada através de biomarcadores moleculares específicos (alcanos saturados) para a avaliação da fonte da matéria orgânica. Os resultados obtidos demonstram que os hidrocarbonetos estocados nos sedimentos são provenientes, principalmente da vegetação superior representada pelo manguezal e, subordinadamente, de origem antropogênica, vinculada a aportes acidentais de óleo e efluentes de esgotos domésticos / industriais no ambiente.

Palavras-Chave: Biomarcadores, hidrocarbonetos, manguezais, Baía de Todos os Santos.

Abstract *Biomarkers and fingerprints of hydrocarbons in sediments of mangrove from the north portion of the Todos os Santos Bay, Bahia.* Todos os Santos Bay, located in Recôncavo Bahiano, is the largest navigable bay of Brazil. Its seafloor has about 450 km and is recovered by extensive mangroves, which have developed over an humid substrate rich in argillaceous minerals and organic matter. Coastal marine ecosystems, specially the semi-enclosed systems like bays, are under unrelenting stress caused by urban and industrial development. Mangroves are classified as being the most sensitive coastal environment and can be seriously affected by oil. Petroleum causes alteration on the mangrove that are common to several spills studies. This study was undertaken in the north area of Todos os Santos Bay to evaluate the possibility of chronic environmental impact induced by 50 years of exposure to the local petroleum industry. Contamination was investigated by determination of aliphatic hydrocarbon concentrations and biomarker compounds, for organic matter source identification. Results revealed that the main sources of hydrocarbons are from higher forests. Others sources of anthropogenic hydrocarbons are domestic and industrial effluents, shipping operations, off-shore petroleum production, and transportation.

Keywords: Biomarker, hydrocarbon, sediments, mangrove, Todos os Santos Bay.

INTRODUÇÃO A Baía de Todos os Santos (BTS), localizada no Recôncavo Baiano, é a maior baía navegável do Brasil. Com aproximadamente 450 Km de extensão, sua orla é recoberta por extenso manguezal que assistiram à implantação das primeiras unidades de exploração, produção e refino de petróleo em território brasileiro. Suas características são claramente marinhas, pois o volume de água doce, oriunda dos diversos cursos fluviais que nela deságuam, são duas ordens de grandeza inferior ao aporte de água salgada que entra pela abertura da baía (Leão & Dominguez 2000). Trata-se de uma baía fortemente influenciada pelas massas oceânicas, com salinidade variando entre 28 e 36‰. Alguns fatores morfológicos (valores médios) contri-

buem para o baixo tempo de residência da água no seu interior: profundidade de 6,9 metros, volume de $6,39 \times 10^9 \text{ m}^3$ e correntes com velocidade de $41,0 \text{ cm.s}^{-1}$. (Orge *et al.* 2000).

Com o objetivo de analisar a proveniência dos hidrocarbonetos estocados, a série homóloga dos alcanos normais foi identificada nas amostras dos sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos – BTS (Fig. 1) entre os compostos $n\text{C}14$ – $n\text{C}32$. Os alcanos normais são compostos facilmente intemperizados no ambiente marinho e sua presença em proporções consideravelmente altas podem ser indicativas de aporte recente de hidrocarbonetos fósseis (Woohead *et al.* 1999). Assim sendo,

1- Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador (BA), Brasil.
E-mail: joil@ufba.br, queiroz@ufba.br

2- Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé (RJ), Brasil. E-mail: triguis@lenep.uenf.br

com o objetivo de verificar esta hipótese, a contribuição relativa dos alcanos normais na composição dos HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) e HRP (hidrocarbonetos resolvidos de petróleo) foi determinada (Celino *et al.* 2005).

Os índices preferenciais de carbono (IPC) foram calculados para diversas faixas de compostos, segundo as equações descritas em Le Dréau *et al.* (1997). A determinação do IPC é uma medida comparativa da contribuição de *n*-alcanos derivados de síntese biogênica relacionada a vegetais superiores (IPC > 1) e hidrocarbonetos antropogênicos (IPC < 1), indicativo de poluição ambiental por petróleo (Aboul-Kassim & Simoneit 1995). Adicionalmente foram calculadas razões entre as concentrações dos compostos *n*C29 e *n*C17.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Amostragem Baseando-se em estudos anteriores (Peso-Aguiar *et al.* 2000, Orge *et al.* 2000) foi feito inicialmente um levantamento geoquímico em oito estações (Fig. 1). Após a aquisição destes dados analíticos, o número de estações de coleta foi ampliado. Para fins de comparação, foi definida uma estação controle, localizada na Ilha do Pecado (Baía do Iguape, município de Maragojipe), com características fisiográficas, hidrodinâmicas e ecológicas semelhantes às anteriores, contudo sem atividades petrolíferas nas suas proximidades.

As estações de amostragem foram agrupadas em função das atividades da indústria petrolífera (Fig. 1), a saber: (a) Área de Produção (Dom João, Ilha de Cajaiá, Subaé, município de São Francisco do Conde),

(b) Área de Refino (Coqueiro Grande 1 e 2), (c) Área Portuária (Madre Deus, Caipe, e Suape) e (d) Área Controle (Maragojipe).

A amostragem consistiu na coleta sistemática de sedimentos superficiais até 20,0 cm do substrato do manguezal, em região de inter-maré, em locais selecionados como mostrado na figura 1, nos períodos de novembro de 2001 e setembro de 2002 (Veiga 2003). Utilizou-se uma colher metálica lavada na água do manguezal recolhendo amostras dos sedimentos superficiais com massa de aproximadamente 500 gramas, acondicionadas em vasilhames de vidro com tampas metálicas e imediatamente resfriadas à temperaturas em torno de 0°C.

Preparação das Amostras Uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi fortalecida com uma solução de hidrocarbonetos saturados normais a concentrações definidas e extraída com hexano ultra puro em soxhlet. O extrato orgânico foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. A massa de óleo foi determinada neste concentrado por gravimetria e a fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento do mesmo com uma coluna de sílica gel ativada. (Veiga 2003, Celino & Queiroz 2006).

Métodos Analíticos A fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento do mesmo com uma coluna de sílica gel ativada e elui-

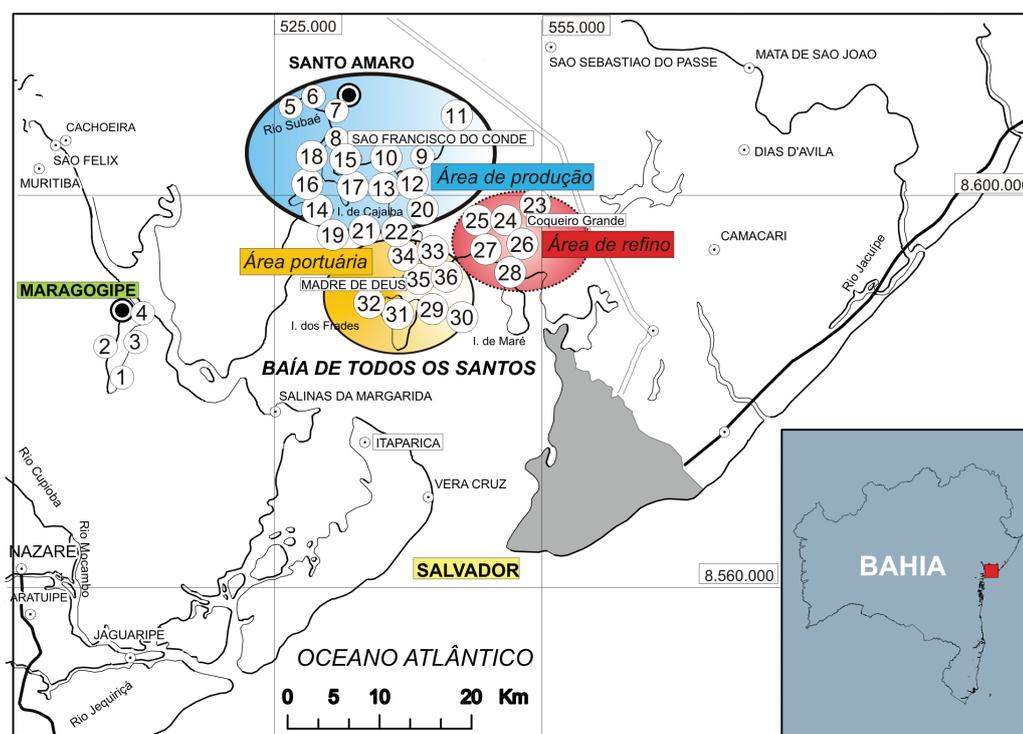


Figura 1 - Mapa de situação e de localização das estações de amostragem dos sedimentos na BTS agrupadas por atividade principal (áreas de produção, refino e portuária).

ção com hexano ultra puro. A fração de hidrocarbonetos aromáticos foi separada através da eluição com uma mistura de hexano/diclorometano da mesma coluna, e a fração de NSO foi separada através da eluição do mesmo extrato na coluna com metanol. Todas as frações foram determinadas por gravimetria.

O concentrado final foi diretamente injetado, sem divisão de fluxo, em uma coluna de fase estacionária 30m DB-5 instalada em um cromatógrafo a gás HP 6890. A programação de cromatografia gasosa (CG) dos hidrocarbonetos saturados é descrita a seguir: injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a 280° C; temperatura inicial da coluna 50° C, isoterma por 1 minuto, taxa de aquecimento de 6° C/min até a temperatura final de 310° C, isoterma de 10 minutos.

A análise quantitativa de biomarcadores saturados foi realizada utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), utilizando-se a fração de hidrocarbonetos saturados (Tab. 1). Os biomarcadores do tipo terpanos pentacíclicos e esteranos foram analisados através da técnica de monitoramento seletivo de íons, utilizando-se os íons m/z 191 e m/z 217 como íons diagnósticos dos biomarcadores (Tab. 2).

RESULTADOS E DISCUSSÕES As concentrações totais de alcanos normais ($\sum nC14 - nC32$) variaram entre 1035,84 e 5728,68 ng/g, nas Áreas Portuária e Produção, respectivamente. Foram identificados picos de concentração elevada na Ilha de Cajaíba (36.507,27 ng/g) e Dom João (9.175,77 ng/g), ambas na área de produção.

A tabela 3 exibe os parâmetros estatísticos básicos (média aritmética, média geométrica, mediana, etc.), para as 36 amostras de toda a área.

A maior parte dos elementos analisados apresenta assimetria positiva. As medianas são mais próximas da média geométrica do que da média aritmética (Tab. 3). Estes dois aspectos evidenciam a tendência à lognormalidade da distribuição.

A identificação dos picos de maior concentração dos alcanos normais é um fator importante na avaliação de procedência da matéria orgânica, uma vez que cada grupo de organismos imprime um registro específico nos cromatogramas da fração dos hidrocarbonetos saturados (Aboul-Kassim & Simoneit 1995). De um modo geral, a quantificação de alcanos normais ($\sum nC14 - nC32$) mostrou uma distribuição com predominância de valores máximos de concentração em $nC25$ e $nC29$ (Fig. 2). Foram também registrados picos máximos em $nC23$ e $nC31$ em Ilha das Fontes e Dom João, respectivamente.

Para a Área de Produção, os diagramas (Fig. 3) apresentam uma distribuição de n -alcanos variando entre $nC15$ a $nC32$, com predominância de n -alcanos de alto peso molecular ($> nC20$), e concentrações de n -alcanos ímpares maiores que as dos pares consecutivos (Fig. 3). Nas localidades de Dom João, Subaé, Ilha Cajaíba e Ilha das Fontes, os compostos leves estão severamente depletados, por vezes sem registro do

isoprenóide pristano. Pode-se observar a existência de uma rampa correspondente aos compostos não resolvidos por cromatografia gasosa (MCNR) com comportamento bimodal, indicativo da presença de compostos de difícil degradação. O diagrama (Fig. 3) exibe uma feição típica de mistura de contribuição matéria orgânica, ilustrada pela depleção acentuada dos compostos entre $nC20 - nC22$, $nC28$ e $nC32$.

Na Área de Refino, foram identificados n -alcanos entre $nC16 - nC32$ sendo que, em alguns locais, o isoprenóide pristano está ausente (Fig. 4). Os compostos leves ($< nC20$) estão fortemente depletados, nada se podendo concluir com relação à sua origem. Os picos de máximas concentrações correspondem aos compostos $nC25$ e $nC29$, com compostos ímpares predominando sobre os pares, típico dos vegetais superiores (manguezal) - (Lê Dréau *et al.* 1997). Normalmente, observa-se a ausência de rampa correspondente à MCNR.

Dentre todas as áreas estudadas, aquela que apresenta a distribuição de n -alcanos mais irregular é a área Portuária (Tab. 3). Os alcanos normais foram identificados entre $nC14 - nC32$, com ausência de alguns compostos no intervalo considerado. De modo geral, predomina os compostos leves sobre os pesados, o que é um possível indicativo de aporte recente de hidrocarboneto. Os picos de concentração máxima referem-se aos compostos $nC19$, $nC25$ e $nC29$. (Fig. 5) Em Madre Deus, os perfis cromatográficos parecem indicar mistura de matéria orgânica de origens distintas (fóssil e biogênica continental recente). Quanto à MCNR, é pouco significativa em Madre Deus e ocorre com comportamento bipolar proeminente em Caípe.

Na Área Controle (Maragojipe), os alcanos normais foram identificados entre os compostos $nC17 - nC32$, com picos em $nC29$ (Fig. 6). As frações leves foram severamente intemperizadas e ocorrem subordinadamente às pesadas.

Visando detectar as associações de variáveis executou-se a análise de agrupamento hierárquico para 19 variáveis, utilizando o método aglomerativo e a regra de agrupamento de Ward. Para a medida da distância de amalgamação foi usado 1-Pearson-r. O método aglomerativo começa considerando cada observação como um agrupamento separado e prossegue combinando-as até que todas as observações pertençam a um agrupamento.

O resultado da análise de agrupamento hierárquico está representado na figura 7. Para a distância de amalgamação de 0.6 observam-se 3 grupos de variáveis: (1) C17 - C32 - C16 - C15 - C14, (2) C22 - C26 - C19 - C18 e (3) C28 - C21 - C20.

Segundo Celino *et al.* (2005), os alcanos normais representam entre 1,17 % (Área Portuária) e 12,20 % (Área Controle) dos HTP, com valores extremos detectados em Dom João (0,35%) e Maragojipe (35,4%). No que diz respeito à composição dos HRP, a fração dos alcanos normais é mais representativa, variando entre 18,77 % (portuária) e 27,63 % (controle). Os maiores percentuais de alcanos normais relativos aos HRP ocorrem em Dom João, Ilha de Cajaíba, Coqueiro Grande e

Tabela 1 – Concentração dos n-alcenos (ng/g) nos sedimentos superficiais da região norte da BTS.

Estação	Local	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	
Controle	1	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	30,68	22,49	52,05	40,10	74,49	63,18	76,34	90,04
	2	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	20,15	20,56	38,29	36,65	51,66	27,84	27,02	31,41
	3	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	5,89	5,89	12,01	13,65	17,12	11,39	8,92	16,93
	4	Maragogipe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	11,96	13,65	18,30	11,72	7,77	16,11
Mediana		< 0,05	< 0,05	< 0,05	20,15	20,56	25,15	25,15	34,98	19,78	17,97	24,17	
Área de Produção	5	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	41,08	31,52	105,14	91,77	133,52	86,60	101,19	150,15
	6	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	27,09	24,57	42,18	63,12	83,39	65,29	79,58	105,61
	7	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	14,65	16,48	23,65	44,62	50,17	29,82	59,26	82,54
	8	Subaé	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	12,34	11,45	35,00	31,85	16,48	24,80	20,47
	9	D.João	< 0,05	< 0,05	< 0,05	18,36	< 0,05	40,29	38,85	65,16	41,70	40,85	61,80
	10	D.João	< 0,05	24,90	65,95	145,31	172,31	257,70	195,50	487,66	376,80	404,68	328,08
	11	D. João	< 0,05	150,77	153,96	373,43	97,16	301,22	296,80	400,81	38,58	95,30	31,50
	12	D. João	< 0,05	< 0,05	3,95	6,33	8,03	10,31	15,05	19,79	11,89	12,60	16,37
	13	Cajaíba	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	29,33	27,02	42,60	25,61	26,28	35,66
	14	Cajaíba	< 0,05	< 0,05	22,60	55,34	40,91	79,29	61,70	77,77	71,20	50,61	56,19
	15	Cajaíba	< 0,05	< 0,05	208,40	530,39	444,06	1069,58	879,24	881,92	722,86	774,09	1019,62
	16	Cajaíba	< 0,05	< 0,05	< 0,05	278,83	274,09	417,12	718,99	835,20	542,62	706,32	1170,37
	17	Cajaíba	< 0,05	< 0,05	< 0,05	33,20	22,62	45,62	52,93	91,19	63,63	98,41	115,11
	18	Cajaíba	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	25,67	23,07	29,07	26,65	43,49	48,32
	19	I.Fontes	< 0,05	< 0,05	23,22	54,11	25,53	146,43	109,38	241,57	146,11	186,40	267,41
	20	I.Fontes	< 0,05	< 0,05	36,36	86,80	70,82	162,91	113,01	185,32	128,81	135,10	155,86
	21	I. Fontes	< 0,05	< 0,05	< 0,05	31,95	29,05	57,01	52,75	43,21	45,04	54,99	50,96
	22	I. Fontes	< 0,05	< 0,05	15,48	38,67	31,53	60,21	59,14	55,10	61,38	40,92	71,83
	Mediana		< 0,05	< 0,05	< 0,05	41,08	31,52	58,61	60,42	80,58	62,51	69,42	77,19
Área de Refino	23	RLAM	< 0,05	< 0,05	< 0,05	27,65	25,60	48,74	48,22	38,13	31,46	79,57	43,94
	24	RLAM	< 0,05	< 0,05	< 0,05	25,36	24,50	45,38	46,40	39,91	30,74	70,69	44,77
	25	RLAM	< 0,05	< 0,05	< 0,05	41,52	52,67	63,36	77,88	101,43	36,22	35,23	42,45
	26	RLAM	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	8,15	8,99	4,25	7,59	7,45	18,27
	27	RLAM	< 0,05	< 0,05	< 0,05	6,94	6,27	15,10	14,00	22,17	13,38	14,49	17,43
	28	RLAM	< 0,05	< 0,05	5,33	11,95	10,17	21,78	25,01	26,94	21,53	16,25	23,37
Mediana		< 0,05	< 0,05	< 0,05	25,36	24,50	33,58	35,71	32,54	26,14	25,74	32,91	
Área Portuária	29	Temadre	< 0,05	< 0,05	3,43	11,14	9,13	19,39	16,22	18,90	19,29	11,84	19,84
	30	Temadre	< 0,05	< 0,05	< 0,05	5,49	5,25	11,27	11,91	9,35	9,84	5,13	8,52
	31	Temadre	69,15	68,54	97,89	153,20	92,79	194,82	116,99	310,47	151,33	159,59	116,86
	32	Temadre	< 0,05	< 0,05	< 0,05	21,23	24,33	37,27	39,78	29,56	< 0,05	< 0,05	32,02
	33	Caípe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	59,38	111,78	78,49	89,12	188,40	58,26	77,28	55,28
	34	Caípe	< 0,05	5,55	9,11	22,57	22,72	31,71	13,31	29,96	28,21	21,61	27,60
	35	Caípe	< 0,05	< 0,05	5,14	13,32	15,47	22,67	6,46	21,77	27,04	18,05	26,92
	36	Caípe	< 0,05	< 0,05	16,82	81,36	62,18	94,55	36,29	96,07	125,73	78,78	72,94
Mediana		< 0,05	< 0,05	< 0,05	21,90	23,53	34,49	26,26	29,76	28,21	21,61	29,81	

Biomarcadores e “fingerprints” de hidrocarbonetos nos sedimentos de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia

Tabela 1 – Continuidade.

Estação	Local	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	
Controle	1	Maragogipe	171,75	153,89	353,62	94,24	278,41	102,71	930,70	91,04	177,23	67,10
	2	Maragogipe	95,45	57,72	196,80	18,60	113,46	26,67	391,48	0,00	49,69	<0,05
	3	Maragogipe	33,66	18,97	60,40	5,07	39,42	9,93	152,61	7,61	26,22	<0,05
	4	Maragogipe	21,51	15,37	30,88	6,85	18,48	5,98	56,62	<0,05	14,31	<0,05
Mediana		64,56	38,35	128,60	12,73	76,44	18,30	272,05	7,61	37,96	67,10	
Área de Produção	5	Subaé	228,71	186,71	286,72	66,84	208,20	60,75	725,47	69,20	319,29	37,70
	6	Subaé	207,60	166,16	393,34	81,85	307,73	80,64	503,01	66,44	111,84	39,71
	7	Subaé	288,83	142,58	571,97	53,19	338,90	48,52	475,44	63,12	140,88	48,80
	8	Subaé	151,87	58,72	367,50	32,15	397,40	83,12	1140,18	82,67	319,01	21,88
	9	D.João	115,16	78,62	220,10	42,03	119,55	107,56	161,43	57,38	83,49	43,88
	10	D.João	396,70	296,50	585,03	339,38	633,09	401,14	1169,19	1198,17	1266,15	431,53
	11	D. João	604,91	350,16	997,84	420,14	736,22	165,52	529,99	581,12	782,26	25,10
	12	D. João	31,42	25,24	56,23	19,29	37,70	21,67	67,21	50,88	31,60	10,27
	13	Cajaíba	55,81	45,01	101,31	23,51	76,12	28,29	220,74	41,85	95,57	<0,05
	14	Cajaíba	117,91	57,30	312,30	43,82	325,02	75,68	1028,81	95,83	242,74	35,86
	15	Cajaíba	2938,26	1194,30	7331,67	768,78	5302,83	925,49	7760,37	683,65	3071,76	<0,05
	16	Cajaíba	2423,65	2157,57	3744,62	978,98	2123,42	686,07	4314,38	680,19	1415,04	227,31
	17	Cajaíba	319,05	178,40	623,72	84,27	385,15	89,22	768,29	100,28	347,94	41,09
	18	Cajaíba	132,82	61,07	308,19	34,15	232,73	54,31	662,10	70,05	127,85	30,09
19	I.Fontes	340,30	273,01	280,95	118,24	179,14	71,36	323,59	140,78	213,46	<0,05	
20	I.Fontes	199,37	135,88	281,59	98,46	196,31	86,47	308,66	105,22	169,57	<0,05	
21	I. Fontes	287,61	94,08	723,10	32,67	303,59	20,18	223,28	17,35	50,97	<0,05	
22	I. Fontes	128,44	70,57	229,60	33,66	121,26	23,73	168,18	26,36	66,84	<0,05	
Mediana		218,16	139,23	339,90	60,02	305,66	78,16	516,50	76,36	191,52	38,71	
Área de Refino	23	RLAM	330,12	77,86	520,73	36,00	252,19	38,37	358,55	49,98	97,73	<0,05
	24	RLAM	229,29	91,93	515,87	40,97	319,37	59,50	629,53	72,88	118,13	<0,05
	25	RLAM	77,66	60,23	242,72	30,21	275,45	71,75	891,86	50,19	237,97	<0,05
	26	RLAM	48,69	22,06	82,41	7,59	46,13	8,05	94,89	6,12	17,56	<0,05
	27	RLAM	78,76	25,91	181,61	11,78	82,84	8,85	76,85	6,42	16,01	<0,05
	28	RLAM	32,99	25,09	74,27	14,84	93,28	26,75	280,77	18,23	72,03	6,39
Mediana		78,21	43,07	212,17	22,53	172,74	32,56	319,66	34,11	84,88	6,39	
Área Portuária	29	Temadre	22,99	17,42	27,26	6,58	7,09	3,60	11,63	3,71	9,54	<0,05
	30	Temadre	8,49	6,66	21,09	3,26	4,38	<0,05	7,36	<0,05	13,92	<0,05
	31	Temadre	125,19	103,33	97,21	63,05	90,18	92,26	312,54	31,46	<0,05	<0,05
	32	Temadre	43,01	44,35	87,50	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	33	Caípe	104,46	76,80	262,03	38,26	179,42	83,90	546,28	53,86	85,20	<0,05
	34	Caípe	37,12	19,46	78,68	14,80	57,79	21,74	133,66	36,69	42,56	6,52
	35	Caípe	39,47	22,87	72,39	9,38	48,01	16,26	123,00	19,46	22,68	<0,05
36	Caípe	158,33	66,90	342,16	67,65	262,85	80,49	547,16	59,79	175,41	<0,05	
Mediana		41,24	33,61	83,09	14,80	57,79	51,12	133,66	34,08	32,62	6,52	

Tabela 2 - Razões diagnósticas com hidrocarbonetos saturados cíclicos para os sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

Razões	Área de Produção					Área de Refino		Área portuária		Área de Controle
	Rio Subaé	Dom João	Dom João	Cajaíba	Ilha das Fontes	Coqueiro Grande	Coqueiro Grande	Madre de Deus	Rio Caipe	Maragojipe
Hop/Ster	8,14	29,18	11,06	22,68	9,69	11,45	26,50	8,20	8,80	6,85
Tri/Hopanos	1,30	0,72	0,70	0,99	1,25	1,42	0,95	1,00	0,88	1,89
Ts/(Ts+Tm)	0,55	0,66	0,53	0,68	0,61	0,54	0,59	0,53	0,60	0,49
Norneo/H29	0,38	0,64	0,45	0,06	0,63	0,26	0,28	0,33	0,41	0,18
H28/H29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H29/H30	0,53	0,40	0,40	0,43	0,43	0,45	0,51	0,61	0,58	0,76
OL/H30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
GAM/H30	0,23	0,12	0,21	0,36	0,32	0,35	0,57	0,33	1,00	0,00
H35/H34	0,89	0,44	0,48	0,59	0,51	0,69	0,47	0,68	0,52	0,92
25nor/Hopano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TET24/26Tri	0,76	0,84	0,71	0,94	0,91	0,42	0,20	0,70	0,45	1,28
21/23Tri	1,07	1,65	1,18	1,34	1,14	1,05	1,40	0,95	1,39	0,70
26/25tri	1,18	0,93	0,94	0,59	0,36	0,82	1,38	0,74	1,15	0,43
20S/(20S+20R)	0,62	0,64	0,46	0,00	0,30	0,59	0,62	0,54	0,58	0,41
BB/(aa+BB)	0,44	0,23	0,29	0,64	0,11	0,47	0,40	0,45	0,39	0,49
% de 27	44,81	30,64	39,72	33,60	41,22	41,04	28,99	33,90	31,68	45,41
% de 28	23,78	24,35	24,36	23,08	22,81	23,85	29,70	24,68	26,03	23,70
% de 29	31,41	45,01	35,92	43,32	35,97	35,10	41,31	41,43	42,29	30,89

Madre Deus, localidades mais próximas das Áreas de Produção, Refino e Portuária e, conseqüentemente mais expostas aos derrames acidentais. A existência de valores elevados de concentração de alcanos normais na composição dos HRP, em Subaé, pode ser indicativa da presença de hidrocarbonetos antropogênicos recentes, decorrentes de lançamentos de esgotos domésticos e/ou industriais ao longo do curso do rio Subaé.

O índice IPC geral ou IPC_{14-36} foi calculado considerando-se todos os compostos da série homóloga dos alcanos normais ($nC14 - nC36$), identificados nos diagramas das amostras ambientais e apresentou valores muito superiores à unidade em todas as áreas, variando entre 4,31 (Área Portuária) e 10,90 (Área Controle). Esses resultados indicam uma predominância de hidrocarbonetos derivados de matéria orgânica recente nos sedimentos. Maiores detalhes quanto à procedência da matéria orgânica estocada nos sedimentos podem ser obtidos por meio dos demais índices IPC, calculados

para os hidrocarbonetos saturados normais compreendidos entre os intervalos $nC16 - nC20$ (IPC_{16-20}), $nC22 - nC26$ (IPC_{22-26}) e $nC26 - nC36$ (IPC_{26-36}). Em todas as localidades verificou-se a seguinte relação: $IPC_{16-20} < IPC_{22-26} < IPC_{26-36}$. Valores de IPC_{26-36} superiores a 4, indicando uma possível origem da matéria orgânica sedimentar a partir da vegetação superior continental, foram predominantemente identificados em todas as áreas.

Quanto ao IPC_{16-20} , verificou-se que em todas as estações os valores médios calculados são aproximadamente iguais a 1, variando de $1,19 \pm 0,48$ (Área Refino) a $1,44 \pm 0,41$ (Área Produção). Esses valores sugerem uma contribuição de hidrocarbonetos de origem antropogênica na faixa do peso molecular em pauta, que podem estar relacionados com derivados de petróleo - diesel ou óleo lubrificante. No entanto, por se tratar de compostos facilmente intemperizáveis no meio ambiente marinho tropical, os resultados devem

Tabela 3 – Alguns parâmetros estatísticos básicos (*N* válido = números válidos, Médias aritméticas = MA, médias geométricas = MG, medianas = MD, valor mínimo = MN, valor máximo = MX, *V* = Variância e Desvio padrão = DP) para o conjunto das 36 amostras de sedimento do manguezal da Baía de Todos os Santos - BA.

n_alcanos	N válido	MA	MG	MD	MN	MX	V	DP
C15	4	62	35	47	6	151	4162	65
C16	14	48	21	20	3	208	4022	63
C17	31	73	34	31	5	530	13756	117
Pristano	31	58	30	25	5	444	8293	91
C18	36	103	48	44	8	1070	35618	189
Fitano	36	98	46	42	6	879	33310	183
C19	36	135	62	51	4	882	43831	209
C20	35	91	44	36	8	723	23364	153
C21	35	104	47	51	5	774	30693	175
C22	36	125	55	47	9	1170	61930	249
C23	36	295	124	127	8	2938	365010	604
C24	36	180	74	69	7	2158	155389	394
C25	36	574	229	271	21	7332	1724421	1313
C26	35	107	39	36	3	979	44680	211
C27	35	406	154	196	4	5303	858845	927
C28	34	108	49	60	4	925	37075	193
C29	35	746	317	359	7	7760	2028434	1424
C30	33	141	61	57	0	1198	67609	260
C31	34	295	106	105	10	3072	345000	587
C32	15	72	36	38	6	432	12720	113

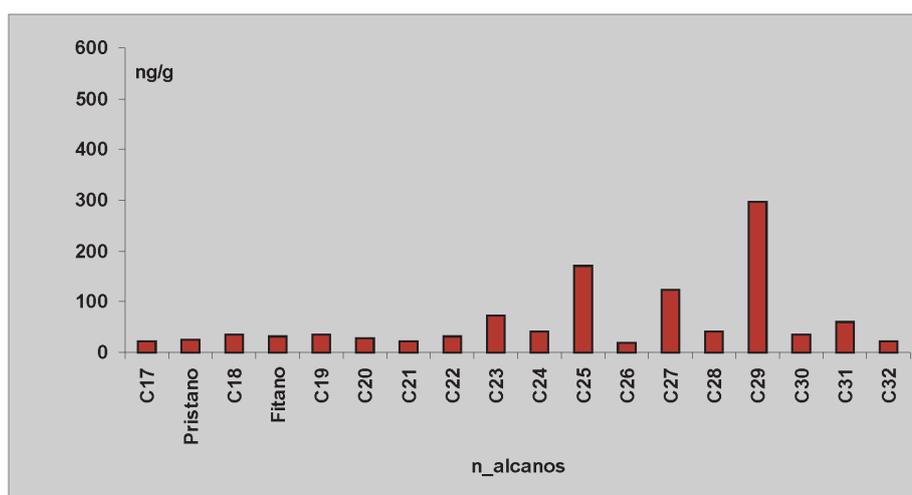


Figura 2 - Distribuição total de hidrocarbonetos saturados da área estudada.

ser vistos com cautela.

A razão entre *n*C29 e *n*C17 tem sido usada para

avaliar a predominância de compostos de hidrocarbonetos biogênicos de origem marinha ou continental. Se

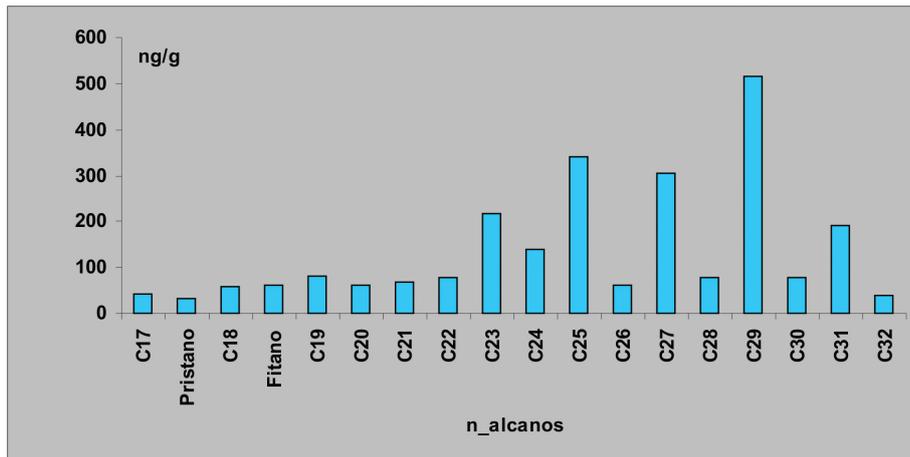


Figura 3 - Distribuição de hidrocarbonetos saturados da área de Produção.

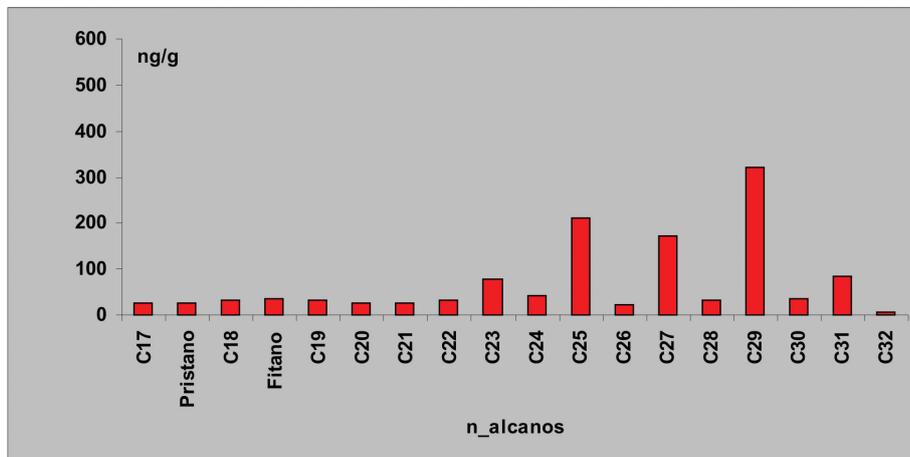


Figura 4 - Distribuição de hidrocarbonetos saturados da área de Refino.

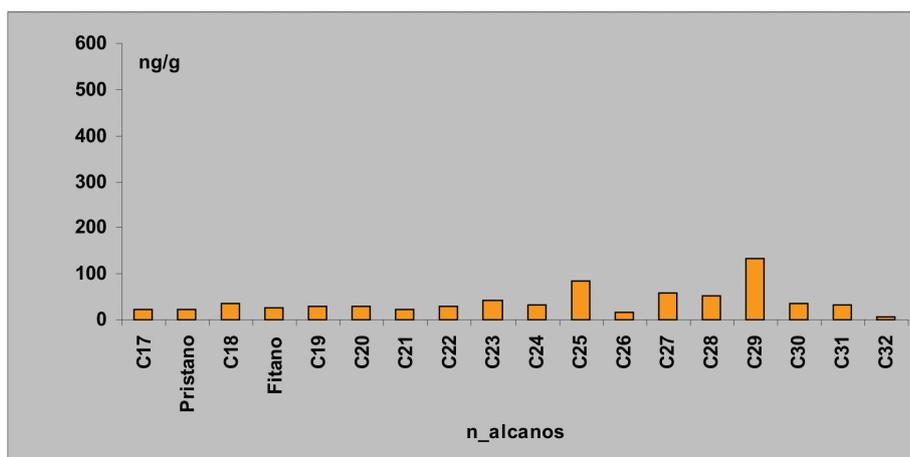


Figura 5 - Distribuição de hidrocarbonetos saturados da área Portuária.

a razão $nC_{29}/nC_{17} > 1$ tem-se que a principal fonte de alcanos é relativa ao meio continental, caso contrário, predomina no ambiente o aporte aquático marinho, re-

presentado pelo nC_{17} (Lê Dréau *et al.* 1997). Em todas as estações, as razões nC_{29} / nC_{17} determinadas foram muito maiores que a unidade, variando entre 4,44

$\pm 3,77$ e $18,92 \pm 13,38$ na área Portuária e Controle, respectivamente, denotando mais uma vez a predominância da contribuição da matéria orgânica continental recente, relacionada provavelmente à vegetação do manguezal, no conteúdo total dos hidrocarbonetos sedimentares. Com relação às razões que envolvem concentrações de *n*-alcanos, deve-se atentar para o fato de que os compostos mais leves (*n*C17, por exemplo) são mais facilmente intemperizáveis que os hidrocarbonetos de maior peso molecular (*n*C29, por exemplo), fato este que afeta as determinações de suas concentrações em amostras ambientais e, conseqüentemente, o cálculo das razões diagnósticas.

Os isoprenóides pristano e fitano, produtos de alteração geológica do fitol e não constituintes da biota terrestre (Peters & Moldowan 1993), foram identificados e quantificados em todas as áreas estudadas.

As razões *n*C17/P e *n*C18/F apresentaram um

comportamento bipolar nas áreas estudadas: *n*C17/P exibiu valores médios menores que 1 nas áreas de refino e controle e maiores que 1 nas estações produção e portuária enquanto que as razões *n*C18/F foram maiores que um nas áreas portuária e controle e menores que um, nas áreas de produção e refino. Embora não seja um resultado conclusivo, pode-se inferir que coexistem compostos orgânicos com diferentes graus de degradação, relacionados a eventos de diferentes idades.

Os biomarcadores moleculares são compostos orgânicos encontrados na geosfera, cuja estrutura sugere uma ligação inequívoca com compostos naturais contemporâneos e são usados como indicadores da origem dos hidrocarbonetos (Peters & Moldowan 1993). Neste trabalho, os biomarcadores usados foram tricíclicos e tetracíclicos terpanos, pentacíclicos terpanos (série dos hopanos e gamacerano), esteranos e diasteranos (Tab 2).

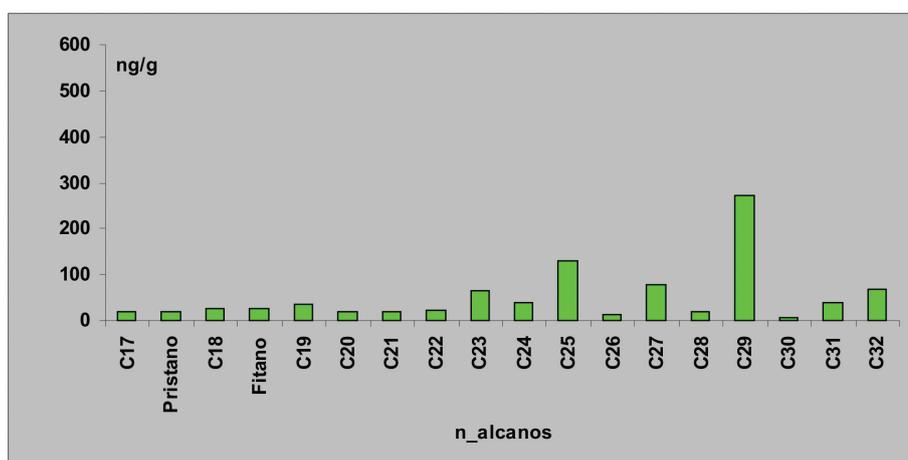


Figura 6 – Distribuição de hidrocarbonetos saturados da área de Controle (Maragojipe).

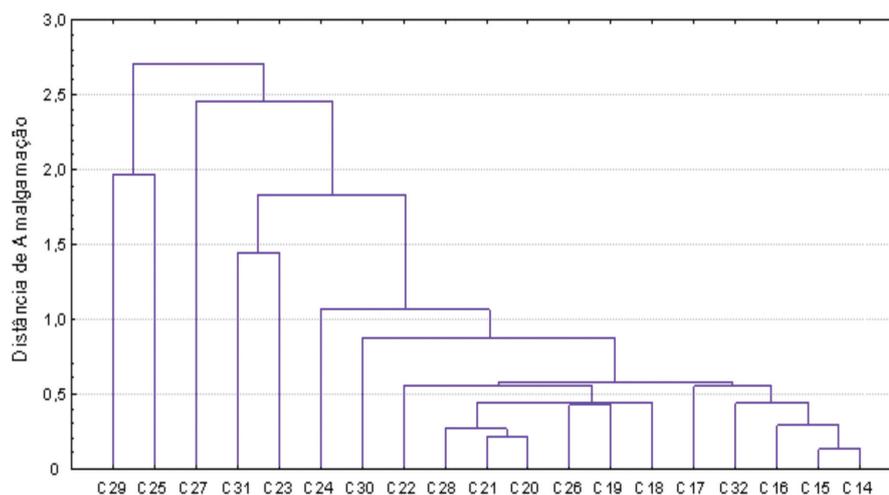


Figura 7 - Diagrama de agrupamento hierárquico calculado para os resultados analíticos de 19 variáveis, em 36 amostras.

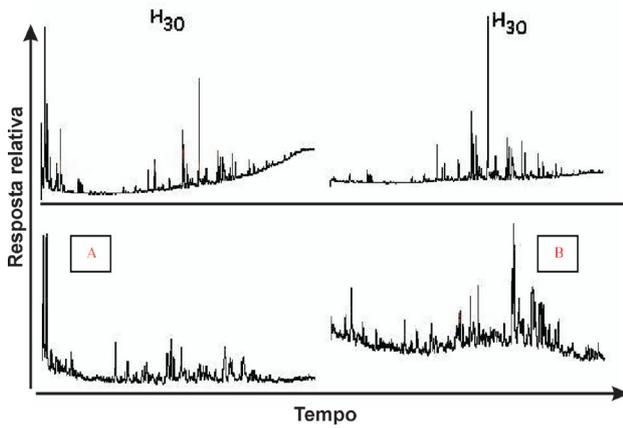


Figura 8 - Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área de Produção (A) Subaé (B) D. João.

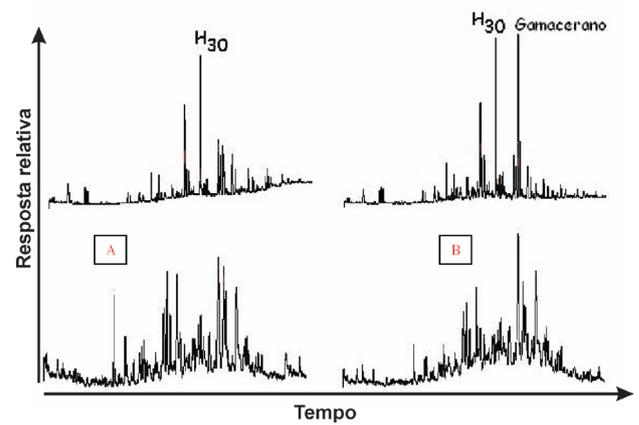


Figura 10 - Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área Portuária (A) Madre Deus (B) Caípe.

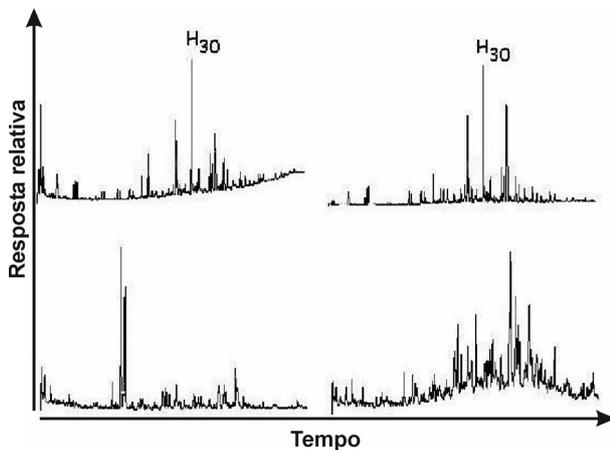


Figura 9 - Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área de Refino (Coqueiro Grande).

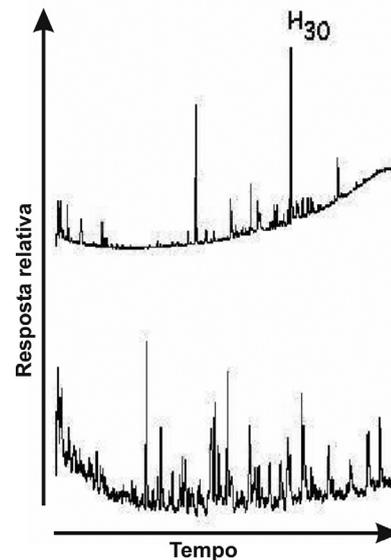


Figura 11 - Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área Controle (Maragogipe).

Com exceção de Maragogipe, onde predominam os compostos tetracíclicos terpanos, nas demais estações verifica-se a predominância dos compostos tricíclicos terpanos (Tab. 2). Esse resultado é indicativo da presença de produtos refinados derivados de petróleo nos sedimentos dos manguezais de Maragogipe, estação controle.

Compostos da série dos hopanos entre C27 e C33 com configuração predominante 17 α (H), 21 β (H), caracterizando uma origem petrogênica foi identificada em todas as estações. A série hopanóide com homólogos entre C31 e C35, com epimerização no carbono 22 (S+R) e a presença de gamacerano subordinadamente, é típica de hidrocarbonetos de origem fóssil (Petres & Moldowan 1993) e foram vistas em todas as estações, com padrões de distribuição condizentes com a presença de óleo nos manguezais de Maragogipe, Estação Controle. Quanto aos esteranos, identificados pela ra-

ção m/z = 217, não foi observada uma distribuição uniforme entre os compostos, com predominância ora do C29 esterano, ora do C27, evidenciando uma mistura de óleos com aspectos geoquímicos diferentes (Tab. 2).

Em todas as localidades foram observadas as razões: Oleanano/H30 = 0, hopanos / esteranos > 5, H29/H30 < 1, ausência de 25NorHopano e presença de tricíclicos terpanos, que em conjunto são indicativas de óleo de origem de ambiente lacustre com rocha geradora siliciclástica de idade pré-aptiana e não biodegradado, características semelhantes ao óleo produzido na Bacia do Recôncavo (Tab. 2).

Hidrocarbonetos tricíclicos terpanos, identifica-

dos pelo fragmentograma de razão m/z 191, são importantes traçadores geoquímicos e ocorrem em óleos crus entre C₁₉H₃₄ – C₄₅H₈₆ (Peters & Moldowan 1993). Esses compostos estão presentes nos sedimentos de todas as localidades estudadas.

As figuras 8 a 11 ilustram fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) para todas as áreas estudadas.

CONCLUSÕES A predominância de picos em nC_{29} e nC_{31} associada à predominância de n -alcanos ímpares sobre os pares para o intervalo entre nC_{23} e nC_{31} fornece um forte indício de origem biogênica continental a partir de vegetais superiores para a matéria orgânica estocada nos sedimentos. Os picos em nC_{25} podem estar relacionados com bactérias não fotossintéticas, muito comuns em manguezais, enquanto que o pico em nC_{23} pode estar relacionado com a presença de óleo lubrificante no ambiente (Aboul-Kassim & Simoneit 1995). A ausência de picos na faixa dos n -alcanos leves não pode ser interpretada como ausência de contribuição de matéria orgânica marinha, uma vez que os compostos mais leves são facilmente degradados em amostras ambientais sob as condições de clima tropical (Woodhead *et al.* 1999). Em ambientes complexos, como os manguezais, com influências marinha e continental, espera-se que coexistam compostos orgânicos de origens diversas, relacionadas aos diferentes agentes reguladores locais. Acrescenta-se o fato que, na região norte da Baía de Todos os Santos, ainda se deve considerar o aporte an-

tropogênico relacionado à indústria petrolífera e aos lançamentos de esgotos industriais e domésticos (Woodhead *et al.* 1999; Lê Dréau *et al.* 1997).

Os padrões descritos indicam uma origem complexa para a matéria orgânica estocada no sedimento, relacionada à vegetais superiores, provavelmente ligada ao manguezal, derrames acidentais de óleos diversos e /ou lançamentos de esgotos domésticos e industriais, além de um alto grau de degradação dos óleos derramados no ambiente.

A presença dos isoprenóides pristano e fitano, bem como as razões entre as suas concentrações, são indicativos de poluição por petróleo.

Os biomarcadores saturados cíclicos identificados nos sedimentos comprovam a presença de petróleo e derivados nos ecossistemas de manguezal, caracterizando um cenário de poluição por compostos orgânicos relacionados ao complexo petrolífero. Quanto às características dos óleos, esses biomarcadores apontam para uma mistura de óleos de origens distintas e indicam a presença de óleo correlacionável àquele produzido na Baía do Recôncavo.

Agradecimentos Este trabalho é um reflexo do apoio financeiro concedido pela FINEP – CTPETRO - FAPEX – PETROBRAS - CNPq (no. 2201074500) Agência Nacional de Petróleo (ANP) e pelo financiamento das análises laboratoriais através Fundação Universidade Norte Fluminense (FENORTE).

Referências

- Aboul-Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T. 1995. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, **30**(1):63-73.
- Celino J.J., Queiroz A.F.S., Santos J.B. 2005. Heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of the mangrove from São Francisco do Conde Region – Todos os Santos Bay - Bahia. Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3, Salvador, Bahia, *Anais*, pg. 220.
- Celino J.J. & Queiroz A.F.S. 2006. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Revista da Escola de Minas*, **59**(3):265-270.
- Le Dréau Y., Jacquot F., Doumenq P., Guiliano M., Bertrand J.C., Mille G. 1997. Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992). *Marine Pollution Bulletin*, **34**(6):456-468.
- Leão Z.M.A.N. & Dominguez J.M.L. 2000. Tropical coast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **41**:112-122.
- Orge M.D.R., Porsché I.J., Costa M.C., Lima J.S., Soares S.E.D., Justino R. 2000. Assessment of oil refinery waste on *Rhizophora mangle* L. seedling growth in mangrove of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, **3**:471-477.
- Peso-Aguiar M.C., Smith D.H., Assis R.C.F., Santa-Isabel L.M., Peixinho S., Gouveia E.P., Almeida T.C.A., Andrade W.S., Carqueija C.R.G., Kelmo F., Carrozzo G., Rodrigues C.V., Carvalho G.C., Jesus A.C.S. 2000. Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos, Bahia, Brazil. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, **3**:459-470.
- Peters K.E. & Moldowan J.M. 1993. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. New Jersey, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 362p.
- Veiga I.G. 2003. *Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia*. Dissertação de Mestrado, Engenharia e Exploração de Petróleo, LENEP/UENF, Macaé, 205p.
- Woodhead R.J., Law R.J., Matthiessen P. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin*, **38**(9):773-790.

Manuscrito ID 8595

Submetido 13 de agosto de 2007

Aceito em 10 de junho de 2008

Sistema eletrônico de submissão