

LETÚZIA MARIA DE OLIVEIRA

**HIDROCARBONETOS EM SOLOS DA ÁREA DA ESTAÇÃO  
ANTÁRTICA BRASILEIRA COMANDANTE FERRAZ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL

2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

O48h  
2005

Oliveira, Letúzia Maria de, 1977-

Hidrocarbonetos em solos da área da Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz / Letúzia Maria de Oliveira.  
– Viçosa : UFV, 2005.  
xii, 84f. : il.; 29 cm.

Orientador: Eduardo Sá de Mendonça.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 65-71.

1. Química do solo – Antártida. 2. Física do solo - Antártida. 3. Solos - Poluição - Antártida. 4. Hidrocarbonetos - Biodegradação. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 631.41

LETÚZIA MARIA DE OLIVEIRA

**HIDROCARBONETOS EM SOLOS DA ÁREA DA ESTAÇÃO  
ANTÁRTICA BRASILEIRA COMANDANTE FERRAZ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

APROVADA: 11 de abril de 2005

---

Prof. Ivo Ribeiro da Silva  
Conselheiro

---

Prof. Carlos Ernesto G.R. Schaefer  
Conselheiro

---

Prof. Gulab Newandran Jham

---

Prof<sup>a</sup>. Míriam Abreu Albuquerque

---

Prof. Eduardo de Sá Mendonça  
Orientador

*... Porque qualquer um, independentemente das habilitações que tenha, ao menos uma vez na sua vida fez ou disse coisas muito acima da sua natureza e condição, e se a essas pessoas pudéssemos retirar do quotidiano pardo em que vão perdendo os contornos, ou elas a si próprias por violência se retirassem de malhas e prisões, quantas mais maravilhas seriam capazes de obrar, que pedaços de conhecimento profundo poderiam comunicar, porque cada um de nós sabe infinitamente mais do que julga e cada um dos outros infinitamente mais do que neles aceitamos reconhecer...*

José Saramago (A Jangada de Pedra)

Aos meus pais *João Batista* e *Maria Helena*,  
que venceram dificuldades e obstáculos  
monumentais para que eu tivesse uma  
educação singular e exemplar.

Dedico

A todos os amigos, que, de uma forma ou  
outra, muito contribuíram para a realização  
desse sonho, em especial aos meus irmãos  
*Leonardo, Luzinaldo, Luzia, Lavoisier, Lêda,*  
*Batista, Márcio e Maria.*

Ofereço

## AGRADECIMENTOS

Ao BOM DEUS, por ter me concedido mais essa vitória em minha vida, pois sem ele nada sou.

À Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa (MG), por intermédio dos Departamentos de Solos e de Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo e pelo apoio financeiro oferecido durante toda a execução do projeto proposto.

Ao Professor Eduardo de Sá Mendonça, pela dedicação e orientação e por uma relação carinhosa adquirida durante todo o período de convívio.

Ao professor Gulab Jham, do Departamento de Química, por ter permitido que eu desenvolvesse meu trabalho em seu laboratório e por todos os seus ensinamentos, essenciais para que eu elaborasse este trabalho.

Ao técnico Eduardo Rezende, pelo apoio e incentivo constantes, pela paciência e criatividade nos ensinamentos pertinentes ao laboratório e pelo companheirismo durante todo o período em que passei no laboratório de química.

Aos professores do Departamento de Solos, em especial a Carlos Ernesto Schaefer e sua esposa Miriam Albuquerque, pelo carinho, pela compreensão e pela essencial ajuda no meu trabalho de tese.

Ao professor Ivo Ribeiro da Silva, pelos bons conselhos e ensinamentos transmitidos.

A Márcio Francelino, pela contribuição singular durante toda a execução do trabalho.

Ao CEMPES (Centro de Pesquisa da Petrobrás), na pessoa de Paulo Negrais, pela concessão de um estágio em seu laboratório.

Aos amigos do laboratório de Solos e Matéria Orgânica (UFV), em especial ao Sr. Braz.

Ao meu grande amigo de todas as horas, Júlio César, pelo apoio, pelo carinho, pela dedicação e por todos os momentos inesquecíveis vividos em Viçosa.

Aos amigos e colegas da graduação e pós-graduação, em especial a Roseli, Edgley, Paloma, Ricardinho, Eliane, Eulene, Karina, Elisete, Márcio, Eduardinho, Beno, Marcelo Zozimo, Sarita e Meire.

À secretária da pós-graduação, Luciana, pelo pronto atendimento, pela ajuda e, principalmente, pelo carinho e dedicação em todos os momentos.

Às amigas companheiras de república, em especial a Valeria, Letícia, Ana Claudia e Rosilene.

A todos os meus familiares, meus pais João Batista e Maria Helena, meus irmãos, pelo amor, carinho, apoio, respeito e incentivo.

A todos que, de algum modo, contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

LETÚZIA MARIA DE OLIVEIRA, filha de João Batista de Oliveira, nasceu em 1º de abril de 1977, em Assú, Rio Grande do Norte.

Em janeiro de 2003, graduou-se em Engenharia Agrônômica pela Escola Superior de Agricultura de Mossoró - RN.

Ingressou no curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, na Universidade Federal de Viçosa, em março de 2003, defendendo sua dissertação em abril de 2005.

## CONTEÚDO

RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	xi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1. Continente Antártico .....	3
2.2. Hidrocarbonetos de petróleo .....	4
2.2.1. Fases de contaminação dos hidrocarbonetos .....	7
2.2.1.1. Fase livre .....	8
2.2.1.2. Fase adsorvida .....	8
2.2.1.3. Fase de vapor .....	9
2.3. Fontes antropogênicas de hidrocarbonetos no ambiente marinho antártico .....	9
2.4. Degradação microbiana dos hidrocarbonetos de petróleo .....	13
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	16
3.1. Área de estudo .....	16
3.2. Amostragem de solos .....	17
3.3. Preparo das amostras para análise dos hidrocarbonetos .....	18
3.3.1. Limpeza do material .....	18
3.3.2. Reagentes .....	20

3.3.3. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos aromáticos .....	20
3.3.4. Fracionamento dos hidrocarbonetos aromáticos .....	20
3.5. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos .....	21
3.6. Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos .....	21
3.7. Análises químicas do solo .....	22
3.8. Atividade microbiana .....	23
3.9. Análises estatísticas .....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	25
4.1. Classificação morfológica e física dos solos .....	25
4.2. Características químicas dos solos .....	27
4.3. Hidrocarbonetos aromáticos .....	31
4.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) .....	37
4.5. Hidrocarbonetos alifáticos (HAs).....	45
4.6. Atividade microbiana .....	57
4.7. Integração dos resultados .....	61
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65
APÊNDICE .....	72

## RESUMO

OLIVEIRA, Letúzia Maria de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2005. **Hidrocarbonetos em Solos da Área da Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz**. Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Conselheiros: Carlos Ernesto G. Reynaud Schaefer e Ivo Ribeiro da Silva.

Por mais remoto e desabitado que o continente Antártico seja, ele não está livre do impacto da presença humana. Entre os vários contaminantes, os hidrocarbonetos derivados de petróleo têm sido objeto de preocupação. A presença de embarcações operando na região e o transporte de óleo diesel para os geradores da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) têm contribuído para a introdução de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente. Este trabalho, como parte do projeto Criossolos, teve como objetivo avaliar o grau de introdução de hidrocarbonetos de petróleo na área da EACF. As amostras de solos foram coletadas numa grade rígida durante o verão austral de 2003 e transportadas para a UFV sob refrigeração. Nessas amostras foram determinados os hidrocarbonetos voláteis, seguindo a metodologia de “headspace”, e os não-voláteis, via extração por Soxhlet. Os hidrocarbonetos foram separados, identificados e quantificados por meio de cromatografia gasosa e presente confirmação por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas. Os maiores teores dos hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e p-xileno) ocorreram nas proximidades dos tanques que armazenavam combustíveis e em maior profundidade (10–20 cm). O o-xileno foi

encontrado em maiores teores nos solos, porém o etilbenzeno apresentou maior área contaminada. Os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos encontrados nos solos assemelharam-se àqueles do diesel, e a sua área de dispersão, principalmente em subsuperfície, foi maior que aquela dos hidrocarbonetos voláteis. Os hidrocarbonetos alifáticos que apresentaram maiores teores foram o pentadecano, o octadecano e o petacosano. Entre os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, o arenafteno, o fluoranteno e o criseno apresentaram os teores mais elevados e a maior área de dispersão.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Letúzia Maria de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, April of 2005. **Hydrocarbons of Petroleum in Soil of the Station Antarctica Comandante Ferraz.** Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Committee members: Carlos Ernesto G. Reynaud Schaefer and Ivo Ribeiro da Silva.

Despite being remote and uninhabited, the Antarctic Continent may be, it is not free from the impact of human presence. Among other contaminants, the oil-derived hydrocarbons have been a matter of concern. The ships operating in the region and the transportation of diesel oil to the power plants at Comandante Ferraz Station (EACF) have contributed to the introduction of oil hydrocarbons into the environment. This work is part of the Criosolos project and aimed to evaluate the degree of introduction of oil hydrocarbons at EACF. The soil samples were collected in a rigid grill during the austral summer of 2003 and transported to the UFV under refrigeration. Volatile hydrocarbons were obtained from in these samples using the Headspace methodology, and the non-volatile ones via Soxhlet extraction. The hydrocarbons were separated, identified and quantified by gas chromatography and their presence confirmed by gas chromatography/mass spectrometry. The highest concentrations of volatile aromatic hydrocarbons occurred near the fuel storage tanks and at the greatest depths (10-20 cm). Ortho-xylene was found at higher concentrations in soils while ethyl benzene covered a larger contaminated area. The aromatic polycyclic and aliphatic hydrocarbons found

in the soil are similar to those found in diesel fuel and their areas of dispersion, mainly in the sub-surface, were larger than those of the volatile aromatic hydrocarbons. The aliphatic hydrocarbons that had the highest concentrations were pentadecane, octadecane and pentacosane. Among the aromatic polycyclic hydrocarbons, acenaftene, fluorantene and chrysene had the highest concentrations and a larger area of dispersion.

## 1. INTRODUÇÃO

A Antártica é um continente situado quase inteiramente dentro do círculo polar antártico, sendo recoberto por uma camada de gelo que pode chegar a mais de 5.000 m de espessura, e possui a maior elevação média entre os continentes. É também o mais isolado, frio, ventoso e seco continente da Terra.

Na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, parte do Arquipélago das Shetlands do Sul, encontra-se a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) (Lat. 62° 05' S- Long. 05823',5 W), além de outras duas estações e refúgios. Esta baía é a principal área de pesquisa brasileira na Antártica. É mantida em funcionamento durante todo o ano, e no inverno permanece ocupada pelo “grupo base”, composto por dez militares, responsáveis pela manutenção das instalações. No verão aumenta o número de pessoas na estação brasileira, em virtude da presença de pesquisadores, além de eventuais visitantes.

Toda a energia utilizada na estação é gerada a partir de derivados de petróleo, por meio da queima de óleo diesel estocado em tanques, abastecidos pelo navio de apoio às Operações Antárticas. O combustível mais utilizado na região é o DFA (“Diesel Fuel Artic”), o qual é composto principalmente por hidrocarbonetos semivoláteis, como os naftalenos e outros, assim como os alquil substituídos.

Os geradores de energia permanecem em funcionamento durante todo o ano, alimentando o sistema de aquecimento, eletricidade, cozinha, marcenaria e reciclagem do lixo. O diesel também é usado para abastecer lanchas e navios. As

aeronaves e veículos de campo (botes e motos de neve da estação) são abastecidos com gasolina.

Possíveis vazamentos de combustíveis, bem como a fumaça advinda da queima constante de combustível fóssil pelos motores e derramamentos de tintas utilizadas para a manutenção da estação, têm chamado a atenção dos órgãos ambientais responsáveis e da comunidade científica. Existe uma preocupação com a possível contaminação dos ecossistemas terrestres e marinhos da região próximos da estação, provocada na maior parte por hidrocarbonetos de petróleo.

Assim, o aparato antrópico na EACF pode estar adicionando hidrocarbonetos de petróleo aos solos, especialmente no entorno da estação.

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o grau de introdução de hidrocarbonetos de petróleo na área próxima da EACF.

Mais especificamente, pretendeu-se:

- ◆ Avaliar a extensão da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo na área da EACF.
- ◆ Identificar e quantificar compostos químicos das classes dos hidrocarbonetos de petróleo em solos superficiais e subsuperficiais na área da EACF.
- ◆ Avaliar e espacializar os atributos químicos e físicos dos solos estudados na área da EACF.
- ◆ Avaliar e espacializar as formas de hidrocarbonetos na área da EACF.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Continente Antártico**

No continente antártico, desde o início da exploração econômica, sempre houve consenso entre os exploradores sobre o impacto da presença humana nesse ambiente, dada a sua fragilidade (SANTOS et al., 2004). Atualmente, as nações que possuem estações de pesquisa na Antártica colocam em prática programas de diminuição do impacto humano através da adoção de regras e sanções de âmbito internacional, que limitam os tipos de atividades a serem nela exercidos (DRAGGAN & WILKNISS, 1992).

Nesse continente, a imagem popular de que seus mares têm sido pouco explorados é enganosa. Embora haja uma mínima atividade humana (cerca de 2.000-3.000 pessoas no período de verão) e nenhum processo industrial significativo, o longo histórico da exploração dos recursos vivos dos ecossistemas marinhos da Antártica nos últimos dois séculos indica que não se pode negligenciar os impactos da presença humana nessa região (CRIPPS, 1992a).

Nas últimas décadas, o aumento do interesse científico e das atividades em torno das estações de pesquisa no continente antártico pode afetar diretamente as comunidades biológicas ali presentes. Esse impacto pode ser caracterizado pela presença de agentes antropogênicos, como derivados de petróleo, resíduos da combustão de combustíveis e dejetos, bem como pela descarga de esgotos e efluentes domésticos (MARTINS, 2004).

A princípio, na Antártica, podem ser realizadas pesquisas sem que seja considerado grande o efeito da atividade humana. Por ser uma área pouco explorada, pesquisas no continente têm sido conduzidas visando comparar os níveis de poluição em regiões costeiras, próximas a centros altamente industrializados e habitados (RISEBROUG, 1992).

A presença de hidrocarbonetos, pesticidas organoclorados (POCs) e bifenilos policlorados (PCBs) (RISEBROUGH, 1992) e a diminuição da camada de ozônio (KARENTZ, 1992) em torno da região antártica - detectados no início dos anos 70 e atribuídos à poluição industrial gerada nas zonas temperadas - contribuíram para o aumento da conscientização mundial. Assim, o ecossistema antártico possui grande potencial para ser utilizado como indicador de poluição ambiental global.

A assinatura do Tratado da Antártica em 1959 e as determinações do Protocolo de Proteção do Meio Ambiente para o Tratado da Antártica (Protocolo de Madri) (HARRIS & MEADOWS, 1992) têm levado as estações de pesquisa à elaboração de projetos de proteção contra vazamentos em tanques de armazenamento e descarga de combustíveis, tratamento de efluentes, diminuição na quantidade de material para incineração, entre outras medidas. Esses projetos têm minimizado os efeitos do homem sobre o ecossistema antártico e estão de acordo com as sanções propostas pelo Protocolo de Madri (MARTINS, 2001).

## **2.2. Hidrocarbonetos de petróleo**

O petróleo apresenta uma mistura complexa de vários compostos orgânicos. Entre os principais componentes estão os hidrocarbonetos, que chegam a atingir 98 % da composição total. Enxofre, nitrogênio e oxigênio são os constituintes minoritários mais importantes. Há ainda metais traços, como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio. A alta estabilidade química e a alta resistência aos processos de degradação no ambiente são características dos hidrocarbonetos, pois apresentam uma estrutura molecular estável, de modo a sofrer pouca ou nenhuma alteração ao longo do tempo (OLIVEIRA, 2002).

Associados principalmente à ação antrópica, o petróleo e seus derivados, como os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos) e os policíclicos aromáticos (HPAs), têm sido exaustivamente utilizados em estudos abrangendo as mais diversas regiões

do globo (VOLKMAN et al., 1992; WAKEHAN 1996; ZANARDI et al., 1999; NISHIGIMA et al., 2001), inclusive a região antártica (CRIPPS, 1989; KENNICUTT II et al., 1991; CRIPPS, 1992<sup>a,b</sup>; GREEN et al., 1992; KENNICUTT II et al., 1992; KENNICUTT II & SWEET, 1992; GREEN & NICHOLS, 1995; BÍCEGO et al., 1996, 1998; CRIPS & SHEARS, 1997; GOLDSWORTHY et al., 2003).

Entre os hidrocarbonetos alifáticos, os alcanos (normal e iso, ambos conhecidos como parafinas) são encontrados no petróleo e contêm de 5 a 40 átomos de carbono. Os alcenos (alifáticos monoinsaturados chamados de olefinas) são raros no petróleo cru, mas são encontrados em vários produtos de refino oriundos de processos de craqueamento. Os hidrocarbonetos aromáticos voláteis compreendem o benzeno, os alquilbenzenos (tolueno, xilenos, etilbenzeno) e os policíclicos aromáticos (naftaleno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, perileno etc.) (SEABRA, 2001).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos químicos que apresentam em sua estrutura pelo menos dois anéis aromáticos condensados. Exemplos destes são: naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno, benzantraceno e benzopireno. Esses componentes têm baixa solubilidade em água e tendem a ser fortemente sorvidos ao solo, sendo, portanto, menos biodegradados. Como resultado, são persistentes no ambiente, além de serem carcinogênicos (MELO, 1999). Essas substâncias, bem como seus derivados nitrogenados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontradas como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais.

Os hidrocarbonetos aromáticos podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos. Entretanto, a origem desses compostos é primariamente associada às fontes antrópicas, especialmente combustíveis fósseis e seus derivados, através de processos de combustão parcial e pirólise (contribuições pirolíticas), derrames acidentais de petróleo e descarte de efluentes domésticos e industriais (LAW & BISCAYA, 1994).

Contribuições provenientes de fontes naturais, como a combustão de biomassa vegetal e emanações naturais de petróleo do fundo do oceano, também são fontes de HPAs para o ambiente marinho (LAW & BISCAYA, 1994).

No Quadro 1 são mostrados os HPAs mais estudados. Esses compostos podem ser divididos em dois grupos principais, quando relacionados a contribuições antropogênicas, como visto a seguir:

#### a) HPAs de origem petrogênica

Os HPAs de origem petrogênica geralmente são compostos que apresentam de em a três anéis aromáticos em sua estrutura, sendo comum a presença de homólogos alquilados e compostos contendo heteroátomos com oxigênio e enxofre em sua estrutura (NEFF, 1979).

Esses HPAs compreendem os naftalenos e seus derivados alquilados e antraceno (UNEP, 1991). Óleos combustíveis como o DFA, utilizados como fonte de energia nas estações de pesquisa na Antártica, contêm, principalmente, HPAs semivoláteis, como naftaleno e alquilnaftalenos (KENNICUTT II et al., 1991).

Os derivados alquilados são degradados prontamente, gerando os precursores não substituídos. A evaporação e dissolução são outros fatores que contribuem para menor acúmulo desses compostos no sedimento (VOLKMANN et al., 1992).

#### b) HPAs de origem pirolítica

Os HPAs derivados de combustão e pirólise são caracterizados por apresentarem mais de três anéis aromáticos e baixo grau de alquilação se comparados aos HPAs petrogênicos (NEFF, 1979). Eles são mais resistentes à biodegradação do que os HPAs petrogênicos, devido à forte interação entre estes compostos e o material particulado consolidado que funciona como uma proteção ao ataque microbiano (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993).

Os HPAs pirolíticos mais abundantes são: fluoranteno, pireno, benzo(a) antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzopirenos, indeno (1,2,3-c)pireno e benzo(ghi)pireno (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993).

Os hidrocarbonetos aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os xilenos *orto*, *meta* e *para*, chamados de BTEX, são hidrocarbonetos aromáticos voláteis encontrados em petróleo e seus subprodutos. Estes últimos estão entre os maiores poluidores ambientais, tendo como fonte de contaminação as perdas de petróleo no processo de extração, vazamentos, refinarias, oleodutos e, principalmente, na exaustão de automóveis e nos terminais de distribuição de óleo diesel e gasolina. Dentre os BTEX, o benzeno é considerado o mais tóxico, com padrão de potabilidade de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , podendo, em exposições crônicas, causar leucopenia, câncer, vertigens, tremores e afetar o sistema nervoso central (OLIVEIRA et al., 2002).

Quadro 1. Estrutura molecular dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura
Naftaleno		Fluoranteno	
1-metilnaftaleno		Pireno	
2-metilnaftaleno		Benzo(a)antraceno	
Bifenil		Criseno	
2,6-dimetilnaftaleno		Benzo(b)fluoranteno	
Acenaftileno		Benzo(k)fluoranteno	
Acenafteno		Benzo(e)pireno	
2,3,5-trimetilnaftaleno		Benzo(a)pireno	
Fluoreno		Perileno	
Fenantreno		Indeno[1,2,3-cd]pireno	
Antraceno		Dibenzo(ah)antraceno	
1-metil-fenantreno		Benzo(ghi)perileno	

### 2.2.1. Fases de contaminação dos hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos que constituem os combustíveis como óleo diesel e gasolina são compostos de baixa densidade, e a maioria de seus componentes consiste de uma fase não solúvel em água, ou, pelo menos, possui uma dificuldade

de solubilizar seus componentes no aquífero. Normalmente, um vazamento de combustível em tanque de abastecimento, ao entrar em contato com o solo, promove diferentes fases de contaminação, conforme relatam MERCER & COHEB (1990).

#### **2.2.1.1. Fase livre**

Em um derramamento de hidrocarbonetos no solo, quando o produto atinge a zona saturada, passa a flutuar sobre o lençol freático, por possuir densidade menor que a da água e por ser, de forma geral, imiscível. Como consequência, esta fase é chamada de fase livre (PENNER, 2000).

Esta fase não é composta somente por hidrocarbonetos. Estudos experimentais referidos por SAUCK (2000) demonstram que apenas 50 % dos espaços vazios do solo são ocupados por hidrocarbonetos; a outra metade é ocupada por água e ar. O autor afirma que não existe um limite estrito entre a fase livre e as demais fases, e sim uma faixa de transição, que pode ser mais ou menos espessa, de acordo com a viscosidade do hidrocarboneto, a magnitude e frequência das oscilações freáticas, as quantidades de oxigênio disponível, a porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento.

#### **2.2.1.2. Fase adsorvida**

Segundo GUIGUER (1994), quando os combustíveis líquidos são liberados no solo, hidrocarbonetos em fase líquida migram descendente, graças à gravidade e às forças capilares. Algum espalhamento horizontal ocorre enquanto hidrocarbonetos em fase líquida migram descendente, devido, também, às forças capilares e às diferenças na condutividade hidráulica das camadas do solo. A presença de camadas de solo com condutividade hidráulica baixa também pode promover espalhamento horizontal dos hidrocarbonetos em fase líquida nas camadas do solo subjacentes, com condutividade hidráulica maior. Fluidos em movimento descendente (água ou hidrocarbonetos em fase líquida) podem se acumular acima dessas camadas de condutividade muito baixa. Ao cessar o movimento vertical, seja pela presença de uma camada de condutividade muito baixa ou por se atingir o lençol freático, o produto que ficou retido nos poros do material geológico passa a

ser denominado de fase adsorvida. Esta fase é mais importante para os produtos mais viscosos, como o diesel (PENNER, 2000).

### **2.2.1.3. Fase de vapor**

Os hidrocarbonetos em fase de vapor resultam principalmente da volatilização dos hidrocarbonetos em fase adsorvida na zona não-saturada. Os hidrocarbonetos nesta fase também podem se volatilizar a partir de hidrocarbonetos residuais em fase adsorvida e, numa escala menor, a partir de hidrocarbonetos em fase livre e, ou, fase dissolvida presente na água do solo (PENNER, 2000). A transferência de hidrocarbonetos da fase líquida para a fase de vapor é controlada pela lei de Henry. Uma parcela de hidrocarbonetos em fase de vapor pode aderir ao solo. Na maioria dos casos, a água gera redução drástica da capacidade de adsorção do solo para hidrocarbonetos em fase de vapor. Em solo seco ou solo com concentração baixa de umidade, a quantidade adsorvida está diretamente relacionada à área da superfície das partículas do solo e à quantidade de matéria orgânica (PENNER, 2000). A área da superfície disponível passa a ser reduzida com o aumento da quantidade de água no solo. Assim, um solo seco, poroso, pode adsorver hidrocarbonetos em fase de vapor mais prontamente que um solo relativamente úmido. Os hidrocarbonetos adsorvidos podem ser remobilizados como hidrocarbonetos em fase dissolvida, devido ao influxo de água que se infiltra da zona não-saturada. Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos em fase de vapor tendem a seguir caminhos preferenciais e a migrar das áreas de grande pressão para as de pressão menor.

## **2.3. Fontes antropogênicas de hidrocarbonetos no ambiente marinho antártico**

Embora o continente antártico ainda seja considerado uma área relativamente pouco impactada e explorada, a atividade humana nessa região tem contribuído para uma mudança na linha de base (concentração estável de compostos atribuída a fontes biogênicas da região) de hidrocarbonetos em pontos localizados (CRIPPS & PRIDDLE, 1991).

A Figura 1 mostra, resumidamente, as diversas fontes, transformações e o destino final dos hidrocarbonetos no meio marinho antártico.

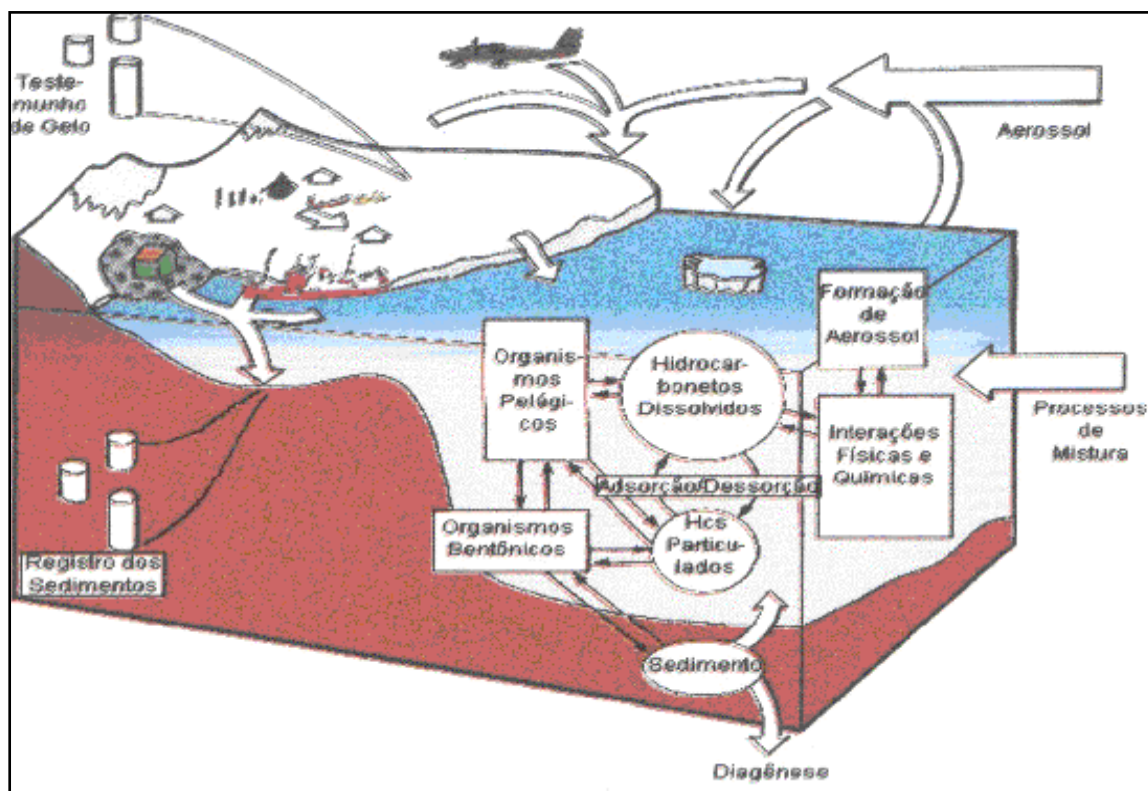


Figura 1. Ciclos dos hidrocarbonetos na Antártica (CRIPPS & PRIDDLE, 1991).

Por mais baixos que sejam os níveis de hidrocarbonetos no ambiente marinho antártico, quando comparados com outras regiões do globo, incidentes isolados, como vazamentos de óleo ou naufrágios de navios, têm contribuído para a inserção destes poluentes ao longo dos anos nas proximidades de estações baleeiras desativadas e estações de pesquisa. Nestas áreas, é esperada concentração elevada de hidrocarbonetos em razão das inúmeras atividades desenvolvidas envolvendo veículos de campo movidos a combustíveis fósseis, do intenso tráfego de pequenos barcos e botes de apoio, do uso de geradores a diesel, ou como resultado de pequenas quantidades de combustíveis que acabam sendo introduzidas acidentalmente ao longo da costa, onde há concentração humana (CRIPS, 1992b).

Essas atividades antrópicas são uma fonte potencial de poluição na Antártica (KENNICUTT et al., 1995; AISLABIE et al., 1999) tanto em prevalência quanto em quantidade. Cerca de 90 milhões de litros de combustíveis são utilizados por ano pelas estações de pesquisa, e 75 % desse montante corresponde a óleo diesel, 20 % a querosene de aviação e o restante são óleos lubrificantes, gasolina, entre outros (CRIPS & SHEARS, 1997; MARTINS, 2004).

Navios de pesquisa e de turismo também são considerados fontes antrópicas de hidrocarbonetos de petróleo para o meio ambiente antártico. Entretanto, a ausência de dados sobre a quantidade de combustíveis utilizada por essas embarcações não permite uma avaliação segura da introdução desses compostos (MARTINS, 2001).

Locais onde são feitas operações de transferência ou estocagem de petróleo e derivados, sejam eles em terra ou mar, devem ser considerados pontos de risco, assim como os locais onde navios de pesquisa, apoio ou turismo ficam fundeados (MARTINS, 2004).

Apesar de serem menos comuns do que em oceanos de zonas temperadas derrames de petróleo ou vazamentos de hidrocarbonetos e naufrágios de navios transportadores de combustíveis, quando ocorrem na região Antártica, devido às baixas temperaturas e à ciclagem fechada do Oceano Antártico, esses compostos tendem a acumular-se. Como exemplo, tem-se o acidente envolvendo o navio argentino Bahia Paraíso em janeiro de 1989 na Baía Maxwell, nas vizinhanças da Estação Palmer (EUA), sendo responsável pelo derrame de mais de 1 milhão de litros de óleos diversos, como óleo diesel (60 % do total), combustíveis de aviação e gasolina (KENNICUTT II et al., 1991; KENNICUTT & SWEET, 1992). O material derramado atingiu uma área de 100 km<sup>2</sup>, levando à morte muitas aves de diferentes espécies e reduzindo em 50 % a população de alguns organismos da fauna bentônica (CRIPPS & SHEARS, 1997). Outros exemplos de acidentes são o Humboldt, também em 1989, na Baía Maxwell; o Gotland II, em Victoria Land em 1981; e o Southern Quest, próximo à estação de McMurdo. Em 1987, o navio Nella Dan derramou 270.000 L de óleo nas Ilhas MacQuarrie, matando imediatamente muitos invertebrados marinhos. Após um ano, o impacto ainda era visível nas comunidades bentônicas (SIMPSON et al., 1995).

Apesar da dramaticidade dos derramamentos, como o do navio Bahia Paraíso, KENNICUTT & SWEET (1992) sugerem que aportes locais controlaram a quantidade e distribuição desses contaminantes nos sedimentos litorâneos próximos ao local do derramamento dois anos após o seu naufrágio. Esses autores afirmam ainda que é difícil associar efeitos biológicos ao baixo nível de exposição crônica associado a esse derramamento. Contudo, MCDONALD et al. (1992) identificaram respostas metabólicas à contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em peixes

capturados próximos ao local de naufrágio, indicando exposição residual ao combustível ou aportes recentes.

Os solos próximos da Base McMurdo (MAZZERA et al., 1999), Estação Palmer (KENNICUTT et al., 1992a) e Estação Davis (GREEN & NICHOLS, 1995) têm sido contaminados por hidrocarbonetos de origem antrópica. Esse fato provavelmente ocorre nas adjacências de todas as estações de pesquisa na Antártica. Além dos vazamentos, a incineração de resíduos também pode ser importante fonte de hidrocarbonetos (KENNICUTT et al., 1992a).

Os hidrocarbonetos de petróleo acumulam-se em solos Antárticos devido a derramamentos e migram para a subsuperfície (AISLABIE et al., 1999) (Figura 3). Como a biodegradação dos hidrocarbonetos é, em geral, muito reduzida, o óleo acumulado na subsuperfície em solos é pouco alterado em um período de 10 anos, como reportam GORE et al. (1999). Devido a isso, os aportes de óleo para ecossistemas terrestres antárticos podem ser considerados uma forma de poluição persistente.

Na EACF, toda a energia consumida é oriunda de geradores a diesel. A estação possui um sistema de tanques de paredes duplas, capazes de armazenar 380 toneladas de óleo, sendo estes reabastecidos pelo navio de apoio oceanográfico NapOc Ary Rongel durante o período de verão. O transporte desde o navio ancorado até os tanques de armazenamento é realizado por pequenas embarcações, as chatas, que também apresentam fundo duplo, visando minimizar possíveis vazamentos. A média mensal de consumo excede 23 t, apenas na geração de energia (BÍCEGO, 1996).

Barcos de apoio e veículos polares respondem por outra parcela do consumo de derivados de petróleo. Navios de turismo, embarcações de apoio de outras estações e helicópteros também são fonte de hidrocarbonetos na região da EACF (Figura 2).

Um incinerador, dotado de filtro antipolvente, realiza, semanalmente, a queima dos dejetos de origem orgânica. O processo de pirólise ocorre sob temperaturas mais baixas que a combustão normal, entre 450 e 650 °C, sob pressão reduzida. As cinzas geradas são embaladas e transportadas de volta ao Brasil.



Figura 2. Manchas de óleo diesel, à esquerda, e de esgoto, à frente da EACF em 2004 (FRANCELINO, 2004).



Figura 3. Detalhe da água de degelo contaminada com hidrocarbonetos de petróleo, próximo da EACF (FRANCELINO, 2004).

#### **2.4. Degradação microbiana dos hidrocarbonetos de petróleo**

Após a entrada no ambiente, o petróleo sofre alterações de suas características originais, devido a fatores químicos, físicos e principalmente biológicos (biodegradação).

Para que ocorra a degradação, os microrganismos devem estar junto ao contaminante, que por sua vez deve estar disponível aos microrganismos com capacidade de participar do processo de degradação (SUCHANEK, 1993). Uma dada população microbiana necessita de condições ambientais específicas. Não

havendo essas condições, os microrganismos ficam em estado latente até que as condições ideais reapareçam. Dentre os fatores que exercem influência na biodegradação, têm-se: fatores químicos e físicos (composição química, estado físico, concentração e toxicidade do hidrocarboneto, temperatura, potencial redox, umidade, nutrientes, pH, salinidade e teor de matéria orgânica do meio) e fatores biológicos (distribuição dos microrganismos no meio, tipo de microrganismo degradador, adaptação) (SEABRA, 2001).

As transformações físicas e biológicas são reguladas pelas características específicas do derramamento e do ambiente atingido. O grau de impacto ambiental e persistência do petróleo no ambiente depende de fatores como: habitat atingido, tipo e quantidade do óleo derramado, espécies de organismos atingidos, época do ano, clima, frequência e duração da exposição ao petróleo e práticas utilizadas na tentativa de descontaminação (SLOAN, 1999).

O petróleo e seus derivados podem persistir por mais de 20 anos nos ambientes marinhos. Essa alta persistência é explicada pela lenta biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo, devido à limitação de oxigenação do meio e à lenta ciclagem de nutrientes, essenciais para a atividade aeróbica (SCHERRE & MILLE, 1989). A persistência dos hidrocarbonetos depende também da exposição do sítio contaminado aos fluxos de água marinha, influenciados pelas marés. A maior frequência de exposição a esses fluxos pode acelerar a remoção e a dispersão dos hidrocarbonetos (MICHEL, 2002).

Os efeitos crônicos da poluição com petróleo são pouco conhecidos (STRICKLAND, 1990). Os efeitos tóxicos imediatos do petróleo tendem a ser causados principalmente por moléculas de baixa massa molecular, as quais se degradam mais rapidamente. Já os efeitos tóxicos crônicos são devidos às moléculas de alta massa molecular, geralmente aromáticas, que apresentam menor toxicidade, mas são persistentes, causando efeitos mais duradouros (SPIES et al., 1996). Os efeitos crônicos são considerados mais significativos do que os imediatos (CLARK & FINLEY, 1982). Pequenas quantidades de petróleo podem ter efeitos de longo prazo na diminuição da diversidade de espécies em um sistema. A diminuição da diversidade de espécies vegetais e de invertebrados marinhos em um ambiente contaminado é causada principalmente por efeitos fisiológicos, carcinogênicos e citogenéticos de longo prazo, alterando a reprodução, o crescimento, a respiração, a movimentação e a susceptibilidade a doenças (SUCHANEK, 1993).

Muitos microrganismos são capazes de degradar os hidrocarbonetos do petróleo. Alguns são degradadores de alifáticos, outros de aromáticos e alguns conseguem metabolizar ambos. Alcanos C<sub>10</sub> a C<sub>26</sub> são mais facilmente degradados. Entre os aromáticos, os de baixa massa molecular, como o benzeno, o tolueno e o xileno, estão entre os componentes tóxicos do petróleo que são facilmente degradados pelos microrganismos marinhos. Moléculas com estruturas mais complexas, contendo ramificações e anéis aromáticos, são degradadas por um número menor de microrganismos (ATLAS, 1982).

O petróleo cru no ambiente nunca é completamente degradado. Sempre persistem resíduos mais complexos, geralmente contendo compostos alifáticos, os quais são mais inertes, possuem baixa disponibilidade e toxicidade e não apresentam grandes riscos ecológicos aparentes (ATLAS, 1982).

Quando um ambiente marinho é contaminado com petróleo, a proporção de microrganismos nos locais contaminados é maior do que nos não-contaminados. A proporção de degradadores de hidrocarbonetos aumenta rapidamente, com dominância de populações de bactérias que contêm plasmídeos com genes para a degradação de hidrocarbonetos. A proporção desses microrganismos aumenta de menos de 1 %, em ambientes marinhos não-contaminados, para mais de 10 % em ambientes marinhos contaminados (ATLAS, 1982).

A biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo se inicia com a oxidação do substrato por oxidases, em condições aeróbicas. Os alcanos sofrem transformações em ácidos carboxílicos, os quais são também metabolizados pelos microrganismos. Os compostos aromáticos são geralmente hidroxilados, formando dióis, os quais são degradados. Em ambientes marinhos, a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo é geralmente limitada pelas baixas concentrações de oxigênio, fosfato e nitrogênio (ATLAS, 1982).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Área de estudo

A área em estudo encontra-se nas imediações da Estação Antártica Comandante Ferraz, localizada na Baía do Almirantado, situada na Ilha Rei George (Figura 4), que é a maior de um conjunto de 62 ilhas que formam o Arquipélago das Ilhas Shetland do sul, localizado ao largo da Península Antártica, região ocidental do continente Antártico (BROMBERG, 1999).

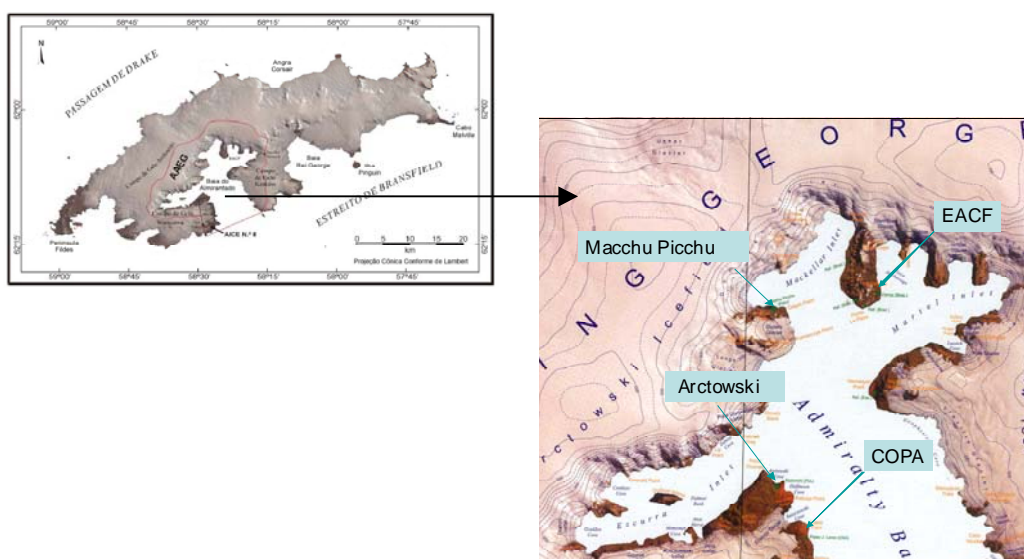


Figura 4. Localização da Baía do Almirantado na Ilha Rei George, com destaque para as estações de pesquisa. Adaptado de ARIGONY NETO (2001) e BRAUN (2000).

A Baía do Almirantado possui área de 131 km<sup>2</sup> e profundidade de até 530 m. A presença humana na baía é representada pela presença de três grandes estações e vários refúgios. Na enseada Martel localiza-se a Estação Brasileira Comandante Ferraz (EACF), na enseada Mackellar está a estação peruana Macchu Picchu e, na enseada Ezcurra, encontra-se a estação polonesa Henryk Arctowski. Além delas, há mais dois refúgios de pesquisa: um americano e outro equatoriano. Nos meses de verão, a população fixa na costa é próxima de 100 habitantes.

### **3.2. Amostragem de solos**

As amostras de solo foram coletadas durante a XXI Operação Antártica Brasileira (janeiro/fevereiro de 2003), na área da EACF.

Foi realizada uma ampla amostragem, tendo como base uma grade contendo 243 quadrículas (Figura 5). Essa grade abrange a área do entorno dos tanques de armazenamento de óleo diesel (área 1) e prosseguiu pelo entorno da estação (área 2), avançando até o heliponto (área 3). As quadrículas estabelecidas no entorno dos tanques de armazenamento de óleo diesel constituíram-se de uma área de 25 m<sup>2</sup> (5 x 5 m), enquanto as demais possuem 100 m<sup>2</sup> (10 x 10 m). Para cada quadrícula da área foram retiradas três amostras simples nas profundidades de 0 a 10 e 10 a 20 cm, para composição de uma amostra composta para cada profundidade. O material foi homogeneizado e passado em peneira de 4,0 mm, colocado em saco plástico, etiquetado e acondicionado em caixa refrigerada, para o transporte até a Universidade Federal de Viçosa.

Na escolha dessas áreas foram levados em consideração fatores como: presença de tanques de armazenamento, influência humana na área e viabilidade de execução da coleta das amostras. Além disso, foram escolhidos pontos de controle, considerados não-contaminados pelas atividades exercidas na estação.

As análises efetuadas neste projeto não contemplaram a totalidade das amostras coletadas na grade. Foram utilizadas 50 amostras selecionadas de solos nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm (Figura 6).

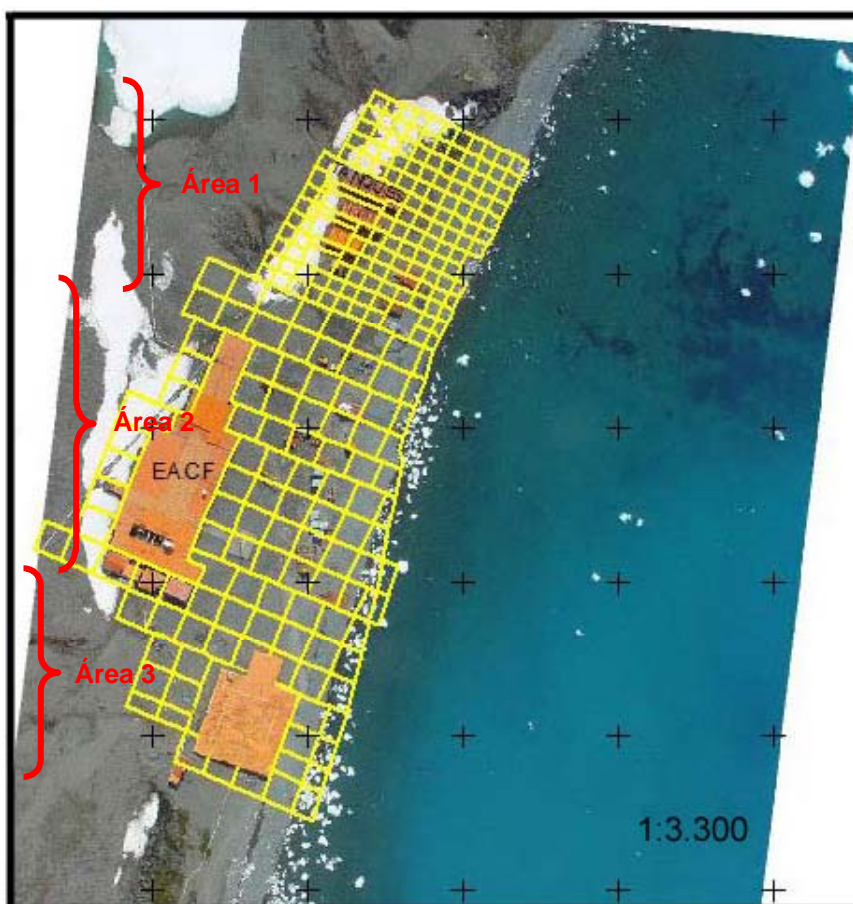


Figura 5. Visão aérea da EACF, com detalhe da grade de amostragem.

### 3.3. Preparo das amostras para análise dos hidrocarbonetos

Os solos antárticos coletados foram mantidos em atmosfera fria (visando refletir as condições do ambiente austral). As amostras foram mantidas com a umidade de campo.

#### 3.3.1. Limpeza do material

Toda a vidraria e os objetos utilizados foram previamente lavados e deixados imersos em solução de detergente alcalino, durante aproximadamente seis horas, a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico. Após esse período, o material foi abundantemente enxaguado em água corrente e, por fim, em água destilada. A secagem foi feita em estufa a 100 °C, com exceção do material volumétrico, que foi seco à temperatura ambiente e devidamente armazenado. Depois da utilização, o material foi lavado três vezes com água destilada.

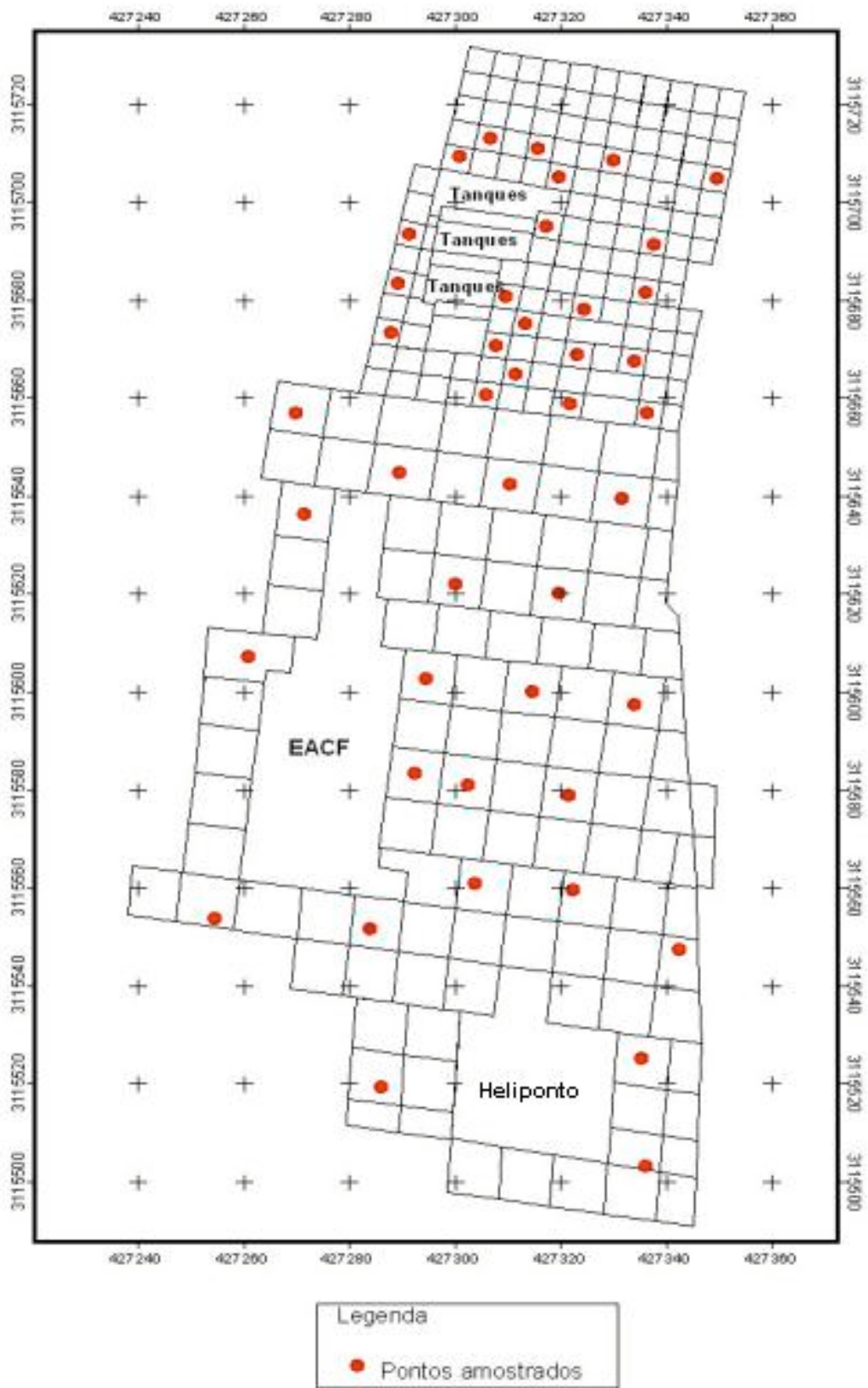


Figura 6. Detalhe da distribuição espacial das amostras utilizadas nas análises.

### **3.3.2. Reagentes**

Todos os solventes empregados eram de alto grau de pureza analítica, para que não ocorresse interferência por contaminação nas análises.

### **3.3.3. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos aromáticos**

Para realização das análises dos hidrocarbonetos aromáticos utilizou-se um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo 17 A com injetor automático, equipado com detector de ionização de chama (FID). As injeções foram feitas em modo “splitless”. O injetor foi programado com pressão constante de 7,24 psi e temperatura variando de 60 a 280 °C.

A separação dos compostos foi feita numa coluna capilar de sílica fundida (Petrocol TM DH) com 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,5 µm. O gás de arraste utilizado foi o N<sub>2</sub> (pureza > 99,999 %), com pressão constante de 7,24 psi no injetor.

A rampa de temperatura no forno, para separação dos compostos, iniciou em 40 °C, aumentando até 60 °C numa razão de 20 °C min<sup>-1</sup>, elevando a temperatura até 300 °C, totalizando o tempo de corrida de 58,5 min. O detector foi mantido a 280 °C, recebendo fluxo de ar sintético e de N<sub>2</sub>. A taxa de aquisição de sinal foi programada em 20 Hz.

### **3.3.4. Fracionamento dos hidrocarbonetos aromáticos**

O solo homogeneizado foi pesado (20 g) em frascos de vidro, com capacidade de 50 mL. Adicionaram-se 15 mL de água destilada juntamente com 5 mL de solução salina de 0,25 % NaCl. Os frascos foram selados e agitados sob rotação de 160 rpm durante 30 min. A temperatura usada foi de 70 °C, para que ocorresse a partição dos hidrocarbonetos dentro do espaço vazio (isto é, o espaço de ar acima da amostra). O vapor formado no espaço vazio foi então coletado e medido no cromatógrafo a gás.

As injeções do vapor foram realizadas manualmente, utilizando-se seringa com volume de 1  $\mu\text{L}$  para gases, e com injetor do tipo “split-splitless”, empregando a técnica de “headspace”.

Para obter as concentrações dos compostos, foi preparada uma curva de calibração usando padrões dos hidrocarbonetos aromáticos. Os padrões utilizados tinham concentração de 10  $\text{mg L}^{-1}$  de benzeno, tolueno e xilenos (SULPECO). A partir desses padrões, foram feitas as diluições em água para as seguintes concentrações: 1, 5 e 8  $\text{mg L}^{-1}$ .

### **3.5. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos**

Na análise dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, foi utilizado um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo 17 A com injetor automático equipado com detector de ionização de chama (FID). As injeções foram feitas em modo “splitless”. A programação do injetor foi de pressão constante de 7,41 psi e temperatura variando de 40 a 300  $^{\circ}\text{C}$ .

A coluna cromatográfica utilizada foi a HP 1, com 50 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno. A espessura do filme era de 0,17  $\mu\text{m}$ . O gás de arraste utilizado foi o  $\text{N}_2$  (pureza > 99,999 %), com pressão constante de 7,24 psi no injetor.

A rampa de temperatura no forno, para separação dos compostos, iniciou em 40  $^{\circ}\text{C}$ , aumentando até 60  $^{\circ}\text{C}$  na razão de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , elevando a temperatura até 300  $^{\circ}\text{C}$ , totalizando o tempo de separação dos compostos em 58,5 min. O detector foi mantido a 300  $^{\circ}\text{C}$ , recebendo fluxo de ar sintético e de  $\text{N}_2$ . A taxa de aquisição de sinal foi programada em 20 Hz.

### **3.6. Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos**

A identificação dos compostos foi feita em relação aos seus tempos de retenção, obtidos com base em soluções de padrões externos contendo cada um dos hidrocarbonetos alifáticos de interesse (C11= undecano, C13= tridecano, C15= pentadecano, C16= hexadecano, C17= heptadecano, C18= octadecano, C19=

nonadecano, C20= eicosano, C21= heneicosano, C22= n-Docosano, C23= tricosano, C24= m-tetradecano, C25= pentacosano, C26= hexacosano, C28= n-octacosano e C30 = n-triacontano) e policíclicos aromáticos. Esses compostos foram injetados nas mesmas condições das amostras.

Na quantificação de cada um dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, utilizaram-se curvas de calibração com soluções diluídas, contendo mistura de padrões desses hidrocarbonetos na faixa de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>, que foram injetadas sob mesmas condições das análises. A validação da curva de calibração de um determinado composto é associada ao índice de correlação de Pearson, que deve ser igual ou superior a 99,5 %,  $r > 0,995$  (SERIANO, 1998). As curvas de calibração dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos apresentaram  $r > 0,99$  (vide Apêndice).

### **3.7. Análises químicas do solo**

Foram preparadas amostras de TFSA dos mesmos pontos amostrais da grade para serem submetidas à caracterização química.

Foram determinados pH em água (1:2,5), por potenciometria, e acidez trocável (Al<sup>3+</sup>), extraída com KCl mol L<sup>-1</sup> e quantificada por titulometria com hidróxido de sódio 0,025 mol L<sup>-1</sup> padronizado com biftalato de potássio (Embrapa, 1997). O fósforo e o potássio foram extraídos com o extrator Mehlich-1 e determinados por colorimetria (BRAGA & DEFELIPO, 1974) e fotometria de chama, respectivamente. Cálcio e magnésio foram extraídos com KCl mol L<sup>-1</sup> e determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Embrapa, 1997).

Para obtenção dos teores de C e N totais, foram utilizadas as amostras EACF 17, EACF 52, EACF 85 EACF 94 EACF 97, EACF 147 EACF 214 EACF 220 e EACF 229 da grade. Na determinação dos teores de carbono orgânico total (COT), as amostras de solo foram trituradas em almofariz e passadas em peneira de malha de 0,21 mm. O COT foi quantificado por oxidação úmida, empregando solução de dicromato de potássio em meio ácido, com fonte externa de calor (YEOMANS & BREMNER, 1988). O nitrogênio total foi determinado por meio da digestão sulfúrica, seguida de destilação Kjeldahl (BREMNER & MULVANEY, 1982).

### **3.8. Atividade microbiana**

O ensaio respirométrico foi utilizado para avaliar a atividade microbiana dos solos estudados, por meio da medida de CO<sub>2</sub> gerado no processo de degradação da matéria orgânica.

Foram utilizados dois experimentos:

1. No primeiro, foi utilizado um analisador de gás infravermelho, com respirômetro de fluxo aberto, onde o CO<sub>2</sub> liberado foi medido. O experimento foi montado em duplicata, utilizando-se 1 g de solo, o qual foi incubado em frascos de vidro, hermeticamente fechados, por período de 46 horas e temperatura de 25 °C. As amostras utilizadas neste experimento foram: EACF 17, EACF 52, EACF 85, EACF 94, EACF 97, EACF 147, EACF 214, EACF 220 e EACF 229.

2. No segundo experimento foi utilizado o método respirométrico de Bartha (1999), em que 20 g de solo foram dispostos nos respirômetros e incubados à temperatura de 25 °C, por 33 dias, preparados em triplicatas. Em diferentes períodos de incubação, foi avaliada a geração de CO<sub>2</sub> por meio de titulometria. Depois de 15 dias de incubação, foi adicionada às amostras de solos uma solução de sacarose na concentração de 0,1g de sacarose diluída em 1ml de água destilada. As amostras utilizadas neste experimento foram: EACF 1, EACF 11, EACF 41 e EACF 60.

### **3.9. Análises estatísticas**

As análises estatísticas foram realizadas por meio da Geoestatística. Essa ferramenta utiliza um método topo-probabilístico, isto é, utiliza um modelo probabilístico e a posição espacial (coordenadas x, y, z) das observações, para estudar a probabilidade dos valores observados. A ferramenta fundamental da geoestatística é o variograma, o qual caracteriza as estruturas e as correlações espaciais da variável regionalizada em estudo.

Inicialmente, vários testes foram realizados para verificar qual o interpolador mais adequado em relação aos dados obtidos. Devido à grande variabilidade dos dados (o que é comum em dados de contaminação) e ao número de amostras utilizadas no experimento, para realizar estas análises, poucos

interpoladores se adequaram. Dentre eles, o interpolador “Inverso da distância” foi o que melhor se adequou aos dados. Ele parte do pressuposto de que a amostra medida num determinado ponto tem influência local e diminui com a distância. Essa abordagem explicita a dependência espacial entre valores de amostras vizinhas (GRIPP, 1992).

Após conhecer o semivariograma das amostras, foi realizada uma interpolação destas. A técnica de “Inverso da distância” assume que os dados recolhidos de uma determinada população se encontram correlacionados no espaço. Isto é, se próximo da área em estudo (EACF) a concentração de hidrocarbonetos de petróleo foi  $x$  num determinado ponto, é muito provável que se encontrem resultados muito próximos de  $x$  quanto mais próximo se estiver do ponto  $x$  (princípio da geoestatística). No entanto, a partir de determinada distância de  $x$ , certamente não se encontrarão valores aproximados de  $x$ , porque a correlação espacial pode deixar de existir.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Classificação morfológica e física dos solos

Os solos coletados na área da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) foram classificados como Criosolo Esquelético associado a Cambissolo Esquelético Gélico. São constituídos de terraços marinhos, formados por sedimentos e rochas fragmentadas e seixosas, com pouca atuação de processos de intemperismo. A razão do termo esquelético é de possuir entre 40 e 90 % (em peso) de calhaus ou outros fragmentos grossos até uma profundidade de 100 cm a partir da superfície do solo. O caráter gélico é em função de possuir *permafrost* dentro dos 200 cm iniciais a partir da superfície do solo (FRANCELINO, 2004).

As amostras de solos apresentam aparência semelhante à de cinzas vulcânicas, muito pouco intemperizadas, com predominância de partículas do tamanho de areia grossa (Quadro 2). A maior quantidade de material fino (silte e argila) ocorre em maiores profundidades. Os baixos teores de argila encontrados nas amostras (cerca de 4 a 12 %) se assemelham aos valores encontrados por SCHAEFER (2004) em estudos de Criosolos dos terraços marinhos da Península Keller, nos quais o teor de argila não excede os 15 %.

Quadro 2. Granulometria dos solos da área da Estação Antártica Comandante Ferraz

Amostra	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Textura
% —————					
Profundidade de 0-10 cm					
EACF 17	86	4	3	7	Areia
EACF 21	81	4	7	8	Areia-Franca
EACF 52	96	0	0	4	Areia
EACF 76	77	7	8	8	Areia-Franca
EACF 85	83	3	6	8	Areia-Franca
EACF 90	77	4	10	9	Areia-Franca
EACF 94	77	5	10	8	Areia-Franca
EACF 97	88	2	5	5	Areia
EACF 101	73	5	12	10	Franco-Arenosa
EACF 104	74	5	10	11	Franco-Arenosa
EACF 114	80	4	12	4	Areia-Franca
EACF 136	73	6	14	7	Areia-Franca
EACF 147	62	8	28	2	Franco-Arenosa
EACF 162	61	9	24	6	Franco-Arenosa
EACF 164	68	11	19	2	Areia-Franca
EACF 175	83	2	9	6	Areia-Franca
EACF 177	71	7	21	1	Areia-Franca
EACF 186	96	0	1	3	Areia
EACF 188	97	1	2	0	Areia
EACF 190	83	3	8	6	Franco-Arenosa
EACF 205	79	6	13	2	Areia-Franca
EACF 214	81	7	6	6	Areia-Franca
EACF 220	96	1	2	1	Areia
EACF 229	66	6	21	7	Franco-Arenosa
EACF 234	97	0	1	2	Areia
Profundidade de 10-20 cm					
EACF 17	79	7	8	6	Areia-Franca
EACF 21	89	2	4	5	Areia
EACF 52	95	0	1	4	Areia
EACF 76	79	6	8	7	Areia-Franca
EACF 85	74	6	11	9	Areia-Franca
EACF 90	76	7	9	8	Areia-Franca
EACF 94	70	6	14	10	Franco-Arenosa
EACF 97	82	4	7	7	Areia-Franca
EACF 101	71	5	12	12	Franco-Arenosa
EACF 104	82	4	5	9	Areia-Franca
EACF 114	22	5	8	5	Areia-Franca
EACF 136	75	5	13	7	Areia-Franca
EACF 147	55	8	33	4	Franco-Arenosa
EACF 162	46	9	44	1	Franco-Arenosa
EACF 164	58	14	23	5	Franco-Arenosa
EACF 175	83	3	6	8	Areia-Franca
EACF 177	65	10	21	4	Areia-Franca
EACF 186	96	0	3	1	Areia
EACF 188	91	2	3	4	Areia
EACF 190	78	3	8	11	Franco-Arenosa
EACF 205	84	2	13	1	Areia
EACF 214	77	6	9	8	Areia-Franca
EACF 220	98	0	1	1	Areia
EACF 229	65	5	25	5	Franco-Arenosa
EACF 234	96	0	3	1	Areia

Nos solos, é possível notar uma grande variabilidade da textura com a profundidade, indicando que a movimentação e mistura de materiais diferentes, provocadas pela crioturbação, impedem a homogeneização do perfil.

Da mesma forma que a textura, a cor dos solos na área da EACF é bastante variável, principalmente em função do material de origem, da posição na paisagem e do hidromorfismo (ALBUQUERQUE FILHO et al., 2004). As cores dos solos variam de acinzentada a brunada em função do ambiente, variando de redutor a ligeiramente oxidante.

#### **4.2. Características químicas dos solos**

Os solos possuem caráter alcalino, com valores de pH variando de 6,5 a 8,5 nas profundidades de 0-10 cm e de 6,9 a 8,6 nas profundidades de 10-20 cm (Quadros 3 e 4). De acordo com SCHAEFER et al. (2004), esses valores evidenciam elevados níveis de elementos alcalinos dissolvidos, presentes nesses solos/sedimentos, devido ao spray marinho.

Os teores de P são elevados, situando-se entre 87,4 e 260,8 mg dm<sup>-3</sup> a 80 mg dm<sup>-3</sup> e 239,2 mg dm<sup>-3</sup> nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente. A distribuição espacial deste elemento mostra que as concentrações mais elevadas ocorreram na área próxima do mar, ou seja, nos sedimentos costeiros, os quais possuem contribuições de fezes de aves e focas, comuns em terraços marinhos mais baixos (Figura 7). SCHAEFER et al. (2004) relatam que parte importante do P transferido biogenicamente no sentido mar-terra não retorna substancialmente por erosão, e isso pode ser devido tanto à sua rápida imobilização pelo plâncton nas plumas de degelo que alcançam o ambiente costeiro, quanto à imobilização em fosfatos secundários de P nos solos, onde predominam minerais amorfos de Al. Os valores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K são elevados, com tendência similar à de solos de regiões áridas e desérticas (LUZIO, 1987). Os maiores teores de Ca<sup>2+</sup> e sua maior distribuição ocorreram na parte entre a EACF e os tanques de armazenamento de combustíveis, ou seja, na área onde existem muitas estruturas que utilizam blocos de concreto (piso) e cimentos. No entanto, em maior profundidade o teor elevado de Ca<sup>2+</sup> se estendeu até a área em que está localizado o heliponto, próximo do esgoto da estação (Figura 7). Os teores de Mg<sup>2+</sup>, em média, foram sempre maiores que os de Ca<sup>2+</sup> tanto em superfície quanto em subsuperfície, mostrando a proveniência

máfica dos sedimentos. Os valores de K também foram elevados em todas as três áreas, e as maiores concentrações estão nas proximidades do mar (Figura 7), em razão dos elevados teores do nutriente nas águas marinhas, ascendendo por capilaridade ou advindos de sprays marinho.

Quadro 3. Características químicas dos solos na área da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

Solo	pH H <sub>2</sub> O	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al	H + Al	SB	t	T	Prem	COT	NT	
		—mg dm <sup>-3</sup> —		———cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ———				—cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> —				mg L <sup>-1</sup>	—dag kg <sup>-1</sup> —	
EACF 17	7,1	124,0	70	3,9	5,2	0	1,1	9,3	9,3	10,4	52,0	1,3	0,4	
EACF 21	6,4	121,1	76	3,8	7,0	0	1,6	10,9	10,9	12,5	51,1	nd	nd	
EACF 52	7,5	127,5	198	0,9	1,4	0	0,0	2,8	2,8	2,8	55,5	0,5	0,2	
EACF 76	7,9	138,1	91	3,9	4,2	0	0,3	8,4	8,4	8,7	51,8	nd	nd	
EACF 85	7,2	245,5	169	4,1	5,4	0	0,5	10,0	10,0	10,5	54,7	0,3	0,2	
EACF 90	8,0	8,0	178	5,2	5,7	0	0,9	11,0	11,0	12,0	50,6	nd	nd	
EACF 94	8,0	147,8	86	4,7	6,4	0	0,6	11,3	11,3	11,9	49,5	0,7	0,7	
EACF 97	7,3	237,0	149	2,3	1,8	0	0,4	4,4	4,4	4,8	56,1	1,1	0,3	
EACF 101	7,8	123,4	107	6,4	5,9	0	0,4	12,6	12,6	13,0	48,9	nd	nd	
EACF 104	7,4	146,0	83	6,0	5,4	0	0,9	11,6	11,6	12,5	51,0	nd	nd	
EACF 114	6,9	167,2	108	3,7	4,6	0	1,4	8,6	8,6	10,0	52,9	nd	nd	
EACF 136	7,4	125,8	84	6,1	7,9	0	1,0	14,3	14,2	15,3	45,8	nd	nd	
EACF 147	8,1	128,1	86	11,1	7,1	0	0,0	18,5	18,5	18,5	42,5	1,9	0,5	
EACF 162	8,5	125,2	116	8,7	7,8	0	0,0	16,8	16,8	16,8	44,2	nd	nd	
EACF 164	8,3	166,5	185	4,6	1,6	0	0,3	6,7	6,7	7,0	48,8	nd	nd	
EACF 175	7,6	178,8	131	3,5	1,8	0	0,8	5,6	5,6	6,4	53,9	nd	nd	
EACF 177	8,6	260,8	199	3,3	2,0	0	0,4	5,8	5,8	6,2	49,6	nd	nd	
EACF 186	8,3	237,0	155	0,6	1,3	0	0,4	2,3	2,3	2,7	58,3	nd	nd	
EACF 188	7,2	164,0	90	3,0	5,2	0	0,9	8,5	8,5	9,4	55,8	nd	nd	
EACF 190	7,8	199,7	138	3,3	1,8	0	0,4	5,5	5,5	5,9	48,0	nd	nd	
EACF 205	7,3	186,8	100	4,4	5,8	0	2,1	10,4	10,4	12,5	49,2	nd	nd	
EACF 214	7,9	162,1	66	6,0	4,6	0	0,5	10,7	10,7	11,2	51,6	0,7	0,4	
EACF 220	7,8	120,0	196	0,7	1,3	0	0,4	2,6	2,6	3,0	56,9	0,5	0,1	
EACF 229	8,2	87,4	60	9,6	5,3	0	0,3	15,0	15,0	15,4	44,3	0,5	0,2	
EACF 234	7,7	99,3	197	0,5	0,9	0	0,4	1,9	1,9	2,3	59,1	nd	nd	

t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica total; Prem: fósforo remanescente; COT: carbono orgânico total; NT: nitrogênio total.  
nd = não determinado.

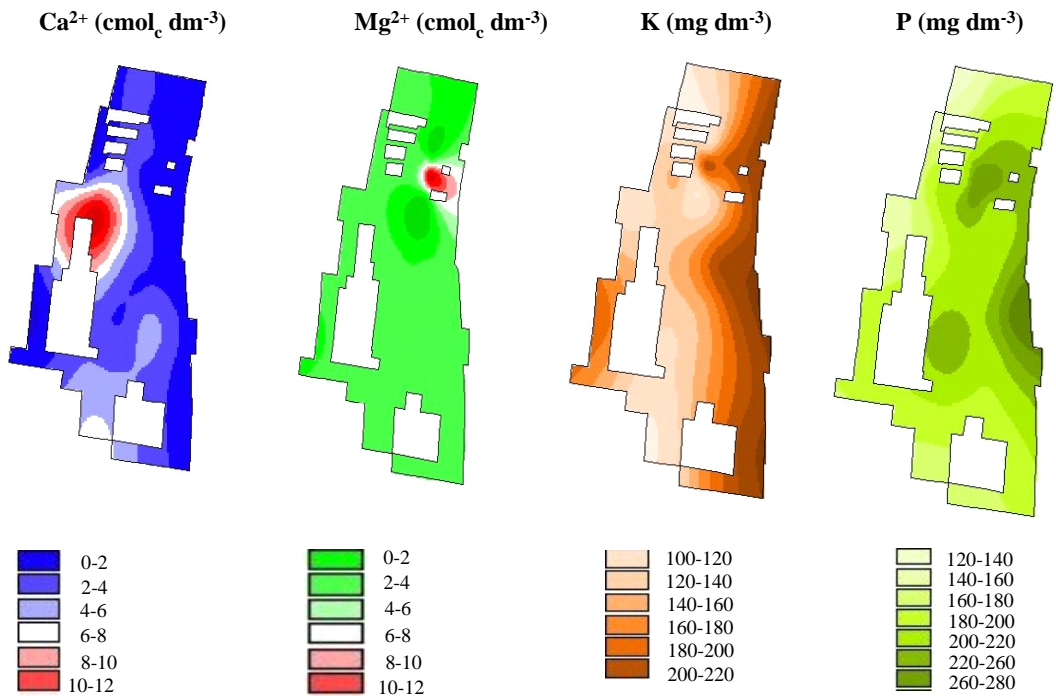
Quadro 4. Características químicas dos solos na área da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 10-20 cm

Solo	pH H <sub>2</sub> O	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al	H + Al	SB	t	T	Prem	COT	NT	
		—mg dm <sup>-3</sup> —		———cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ———					—cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> —			mg L <sup>-1</sup>	—dag kg <sup>-1</sup> —	
EACF 17	7,0	80,0	83	4,5	5,7	0	1,0	10,5	10,5	11,5	45,4	1,0	0,6	
EACF 21	7,2	117,1	54	3,5	5,0	0	0,6	8,5	8,5	9,2	54,9	nd	nd	
EACF 52	7,7	132,2	200	0,9	1,5	0	0,5	2,9	2,9	3,4	59,4	0,4	0,4	
EACF 76	7,7	154	79	4,5	4,4	0	0,4	9,1	9,1	9,5	50,6	nd	nd	
EACF 85	7,8	196,2	168	3,3	4,6	0	0,6	8,3	8,3	9,0	51,7	0,6	0,2	
EACF 90	7,7	200,3	112	4,3	5,2	0	0,9	9,8	9,8	10,7	48,1	nd	nd	
EACF 94	7,4	147,8	80	6,6	6,1	0	0,5	12,9	12,9	13,4	51,3	0,5	0,4	
EACF 97	7,0	207,3	138	2,7	1,6	0	0,6	4,7	4,7	5,3	55,5	2,3	1,0	
EACF 101	7,6	147,8	92	7,1	6,7	0	0,8	14,0	14,0	14,8	48,0	nd	nd	
EACF 104	7,5	217,2	60	4,5	1,9	0	0,9	6,5	6,5	7,4	52,1	nd	nd	
EACF 114	7,2	162,7	157	2,3	5,1	0	1,3	7,8	7,8	9,1	53,8	nd	nd	
EACF 136	7,7	92,7	80	5,9	5,6	0	0,5	11,7	11,7	12,2	45,7	nd	nd	
EACF 147	8,4	95,4	60	24,4	5,0	0	0,0	30,5	30,5	30,5	41,5	2,0	0,7	
EACF 162	8,3	138,1	90	11,9	6,5	0	0,0	18,6	18,6	18,6	37,8	nd	nd	
EACF 164	8,6	138,7	131	4,2	1,6	0	0,4	6,2	6,2	6,6	48,9	nd	nd	
EACF 175	8,0	156,5	133	3,2	4,7	0	0,8	8,2	8,2	9,0	52,9	nd	nd	
EACF 177	8,6	239,2	190	2,7	1,8	0	0,3	5,0	5,0	5,3	49,3	nd	nd	
EACF 186	7,9	123,4	194	0,6	1,2	0	0,4	2,2	2,2	2,6	58,8	nd	nd	
EACF 188	7,0	183,5	100	3,2	4,4	0	0,9	7,9	7,9	8,8	53,0	nd	nd	
EACF 190	7,6	146	87	7,5	7,0	0	1,0	14,7	14,7	15,7	48,5	nd	nd	
EACF 205	7,4	145,4	89	5,6	5,1	0	1,1	11,0	11,0	12,1	46,7	nd	nd	
EACF 214	7,9	130,4	60	6,9	1,6	0	0,6	8,6	8,6	9,2	47,6	0,8	0,3	
EACF 220	7,9	149,7	220	1,0	1,8	0	0,4	3,3	3,3	3,4	56,9	0,7	0,5	
EACF 229	8,2	91,7	64	9,7	2,0	0	0,5	11,9	11,9	12,4	43,0	0,5	0,2	
EACF 234	7,6	122,9	220	2,5	1,0	0	0,9	4,14	4,1	5,0	59,8	nd	nd	

t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica total; Prem: fósforo remanescente; COT: carbono orgânico total; NT: nitrogênio total.

nd = não determinado.

**Profundidade 0-10 cm**



**Profundidade 10-20 cm**

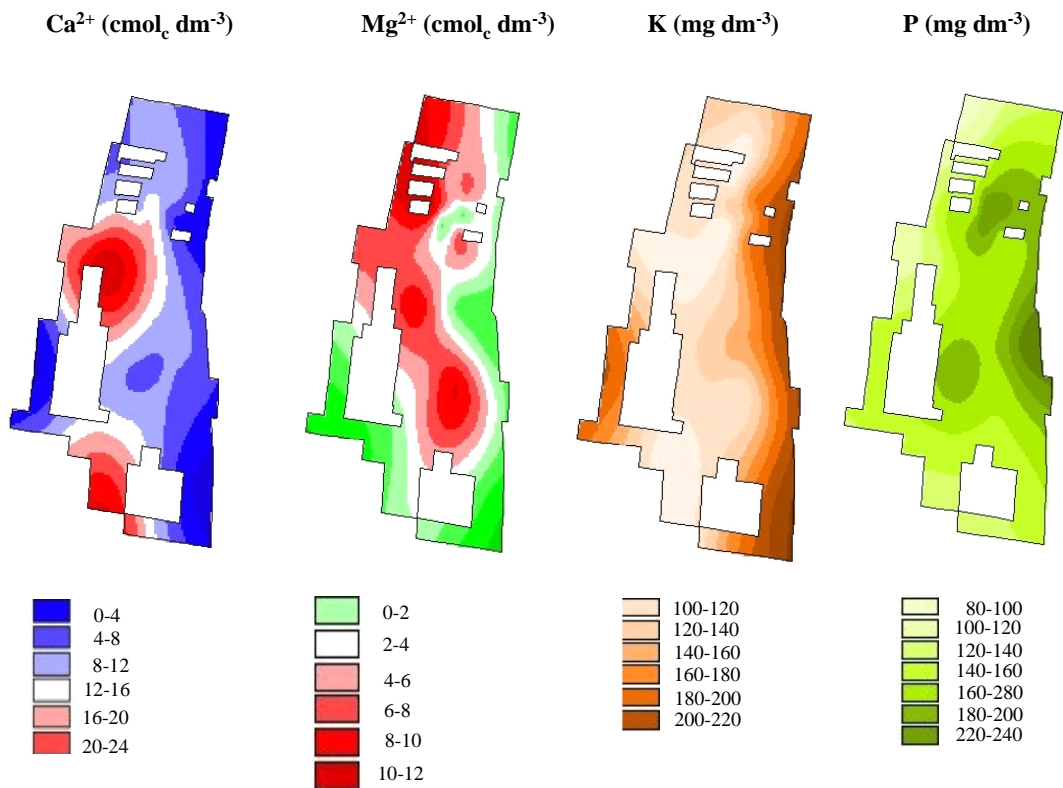


Figura 7. Distribuição espacial dos teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K e P do solo na área da Estação Antártica Comandante Ferraz.

O baixo valor da acidez potencial (H + Al) caracteriza a amostra com pequeno grau de intemperismo, corroborado pelo elevado valor da CTC. ALVAREZ & DIAS (1983) relatam que o alto valor da CTC está correlacionado com a mineralogia do material, com materiais alofânicos, que se caracterizam pela baixa cristalinidade, que é comum nesses solos.

Apesar de as condições climáticas serem favoráveis ao acúmulo da matéria orgânica, a pouca atividade biológica na região antártica não favorece aportes substanciais de compostos orgânicos.

De maneira geral, os teores de C e N orgânico totais são muito baixos em relação aos solos de regiões tropicais. Os valores variaram de 0,299 a 1,863 dag kg<sup>-1</sup> em superfície e de 0,355 a 2,259 dag kg<sup>-1</sup> na subsuperfície, com valores mais elevados provenientes das amostras coletadas próximo aos tanques de combustível, indicando uma contribuição não somente da produtividade orgânica primária, mas também dos contaminantes orgânicos.

LUZIO (1987) considera que teores acima de 0,42 dag kg<sup>-1</sup> de carbono orgânico total no solo são considerados altos para as condições climáticas inóspitas, como as encontradas na região da Ilha Rei George.

Os valores de COT nos solos da Península Keller, livres de influência de aves e de vegetação, mostraram-se igualmente muito baixos (ALBUQUERQUE FILHO et al., 2004).

### **4.3. Hidrocarbonetos aromáticos**

Os solos nas proximidades da EACF apresentaram hidrocarbonetos aromáticos. Esses compostos apresentaram maior distribuição em subsuperfície e maiores teores ao redor dos tanques de combustível.

Os teores dos hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) para as áreas 1, 2 e 3 estão apresentados nos Quadros 5 e 6, juntamente com a concentração total dos BTEX. A área 1 abrange o entorno dos tanques de armazenamento de óleo diesel; a área 2 corresponde às amostras coletadas próximo às instalações da estação; e a área 3 avança até o heliponto (Figura 5).

Os BTEX foram encontrados somente na área 1, indicando que ocorrem derramamentos quando são feitas retiradas e reposições de combustível dos tanques, comprovando observações *in loco*. Os teores totais dos BTEX variaram de 0,3 a

88,96 ng g<sup>-1</sup> (0-10 cm) e de 0,3 a 35,72 ng g<sup>-1</sup> (10-20 cm). O p-Xileno apresentou maior teor e dispersão na área do entorno da EACF.

GOLDSWORTHY et al. (2003), em estudo da contaminação dos hidrocarbonetos de petróleo em solos e em água, em diferentes locais das estações de pesquisa na Antártica, também encontraram BTEX em solos somente em áreas onde ocorre o armazenamento de tanques de diesel e tráfego de veículos. Os teores de BTEX encontrados por estes autores variaram de 2 a 100 mg kg<sup>-1</sup>.

Os BTEX são hidrocarbonetos aromáticos, constituintes da gasolina, que apresentam propriedades carcinogênicas e são resistentes à degradação enzimática (OLIVEIRA et al., 2002). Esses compostos compõem a fase móvel, a qual contém baixa viscosidade e elevada volatilidade. Na EACF, este combustível é utilizado em menores quantidades em relação ao óleo diesel, e, por serem compostos voláteis, teores mais elevados são encontrados apenas em profundidades maiores. A persistência dessas frações voláteis e tóxicas de petróleo é mais danosa e, ou, perigosa em áreas polares, pois as baixas temperaturas e o gelo tornam sua remoção natural e degradação biológica muito lentas, proporcionando maior fragilidade a pressões antrópicas (BÍCEGO & WEBER, 1996).

A distribuição, mobilidade e velocidade de degradação dos hidrocarbonetos no solo dependem do tipo de hidrocarboneto. Com o aumento do peso molecular, sua mobilidade diminui (MATTNEY COLE, 1994). Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) apresentam baixo peso molecular, o que contribui com a pequena contaminação encontrada na EACF, concentrada nas proximidades dos tanques de gasolina.

Dentre os BTEX, o benzeno é o composto que apresenta maior solubilidade em água (10 µg L<sup>-1</sup>), sendo muito pouco adsorvido às partículas do solo (cerca de 5 %), e é bastante volátil (60 %), sendo considerado o mais tóxico dos compostos (STARK, 2003). Os teores médios desse composto apresentaram-se praticamente iguais nas duas profundidades (1,62 ng g<sup>-1</sup> de 0-10 cm e 1,7 ng g<sup>-1</sup> de 10-20 cm) e sua distribuição ocorre basicamente na área superior dos tanques de combustíveis, chegando próximo do mar (Figuras 8 e 9). Dessa forma, o benzeno pode entrar em contato com a água e afetar a biodiversidade marinha da região.

Os compostos derivados do benzeno, como o etilbenzeno, xilenos e tolueno, também apresentam pequena taxa de adsorção a partículas do solo (5 % para tolueno, 20 % para etilbenzeno e 25 % para xilenos) (MATTNEY COLE, 1994). Os

maiores teores de tolueno e xilenos ocorreram na profundidade de 10-20 cm, e sua distribuição concentrou-se no local onde, em geral, estão estacionados os veículos de transporte terrestre na EACF. O etilbenzeno apresentou maiores teores em superfície, mas em subsuperfície ocorreu maior expansão ao redor dos tanques. Provavelmente, deve ocorrer derrame de combustível quando os veículos são abastecidos, ou contaminação pela descarga dos motores. Apesar de serem poluentes hidrofóbicos, podem ficar sorvidos na matriz do solo, diminuindo sua disponibilidade aos microrganismos e, conseqüentemente, a sua biodegradação.

Quadro 5. Teores de hidrocarbonetos aromáticos ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em solos coletados em superfície na área da Estação Antártica Comandante Ferraz

Amostra	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	Soma
Área 1						
EACF 7	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 17	$5,1 \pm 0,1^*$	$0,3 \pm 0,1^*$	nd	nd	nd	5,4
EACF 32	nd	nd	nd	nd	$25,6 \pm 0,6^*$	25,6
EACF 52	$6,4 \pm 0,5^*$	$0,4 \pm 0,1^*$	nd	nd	nd	6,8
EACF 62	nd	nd	$5,9 \pm 0,4^*$	$3,5 \pm 0,2^*$	nd	9,4
EACF 66	$1,5 \pm 0,1^*$	$0,4 \pm 0,05^*$	nd	$1,4 \pm 0,2^*$	nd	3,3
EACF 82	nd	$0,4 \pm 0,08^*$	nd	$1,9 \pm 0,1^*$	nd	2,3
EACF 94	$1,6 \pm 0,1^*$	nd	$9,3 \pm 0,8^*$	$5,2 \pm 0,5^*$	$5,7 \pm 0,2^*$	21,7
EACF 97	$1,6 \pm 0,2^*$	nd	nd	$1,6 \pm 0,2^*$	nd	3,1
EACF 99	nd	$0,8 \pm 0,1$	$39,8 \pm 0,6^*$	$15,4 \pm 0,6^*$	$33 \pm 0,8^*$	89,0
Área 2						
EACF 111	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 115	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 147	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 149	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 151	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 172	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 173	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 175	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 177	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Área 3						
EACF 211	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 220	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 229	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 243	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Quadro 6. Teores de hidrocarbonetos aromáticos ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em solos coletados em subsuperfície, na área da Estação Antártica Comandante Ferraz

Amostra	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	Soma
Área 1						
EACF 7	nd	nd	$3,8 \pm 0,1^*$	$5,3 \pm 0,3^*$	$8,8 \pm 0,1^*$	17,8
EACF 17	$4,5 \pm 0,2^*$	$0,6 \pm 0,2^*$	nd	$1,4 \pm 0,1^*$	$0,3 \pm 0,5^*$	6,8
EACF 32	$6,3 \pm 0,1^*$	nd	$3,75 \pm 0,2^*$	$5,2 \pm 0,2^*$	$0,3 \pm 0,4^*$	15,6
EACF 52	$4,7 \pm 0,1^*$	nd	nd	$1,5 \pm 0,4^*$	$0,8 \pm 0,1^*$	7,0
EACF 62	nd	nd	$11,9 \pm 0,1^*$	$8,7 \pm 0,1^*$	$51,3 \pm 0,4^*$	72,0
EACF 66	$1,3 \pm 0,2^*$	$2,5 \pm 0,1^*$	nd	$4,8 \pm 0,1^*$	$1,1 \pm 0,8^*$	9,6
EACF 82	nd	nd	$9,0 \pm 0,1^*$	$6,6 \pm 0,2^*$	$20,2 \pm 0,2^*$	35,7
EACF 94	nd	nd	$4,0 \pm 0,1^*$	$6,7 \pm 0,2^*$	$3,5 \pm 0,1^*$	14,2
EACF 97	nd	nd	$0,8 \pm 0,1^*$	$1,9 \pm 0,5^*$	nd	2,7
EACF 99	nd	nd	$3,8 \pm 0,2^*$	$5,3 \pm 0,8^*$	$8,8 \pm 0,8^*$	17,8
Área 2						
EACF 111	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 115	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 147	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 149	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 151	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 172	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 173	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 175	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 177	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Área 3						
EACF 211	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 220	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 229	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 243	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd = não detectado; \*= desvio-padrão.

Os teores desses compostos podem variar especialmente em função da porosidade do solo. Segundo MERCER et al. (1990), eles encontram-se no solo ligados a minerais de argila, onde a capacidade de adsorção aumenta com a diminuição do pH. Nas amostras da área da EACF, o elevado pH dos solos e os baixos teores de argila desfavorecem a adsorção e, conseqüentemente, a retenção desses compostos nesse ambiente, o que é evidenciado pela sua meia-vida para volatilização, que é de 4,81 a 5 horas (MERCER et al., 1990).

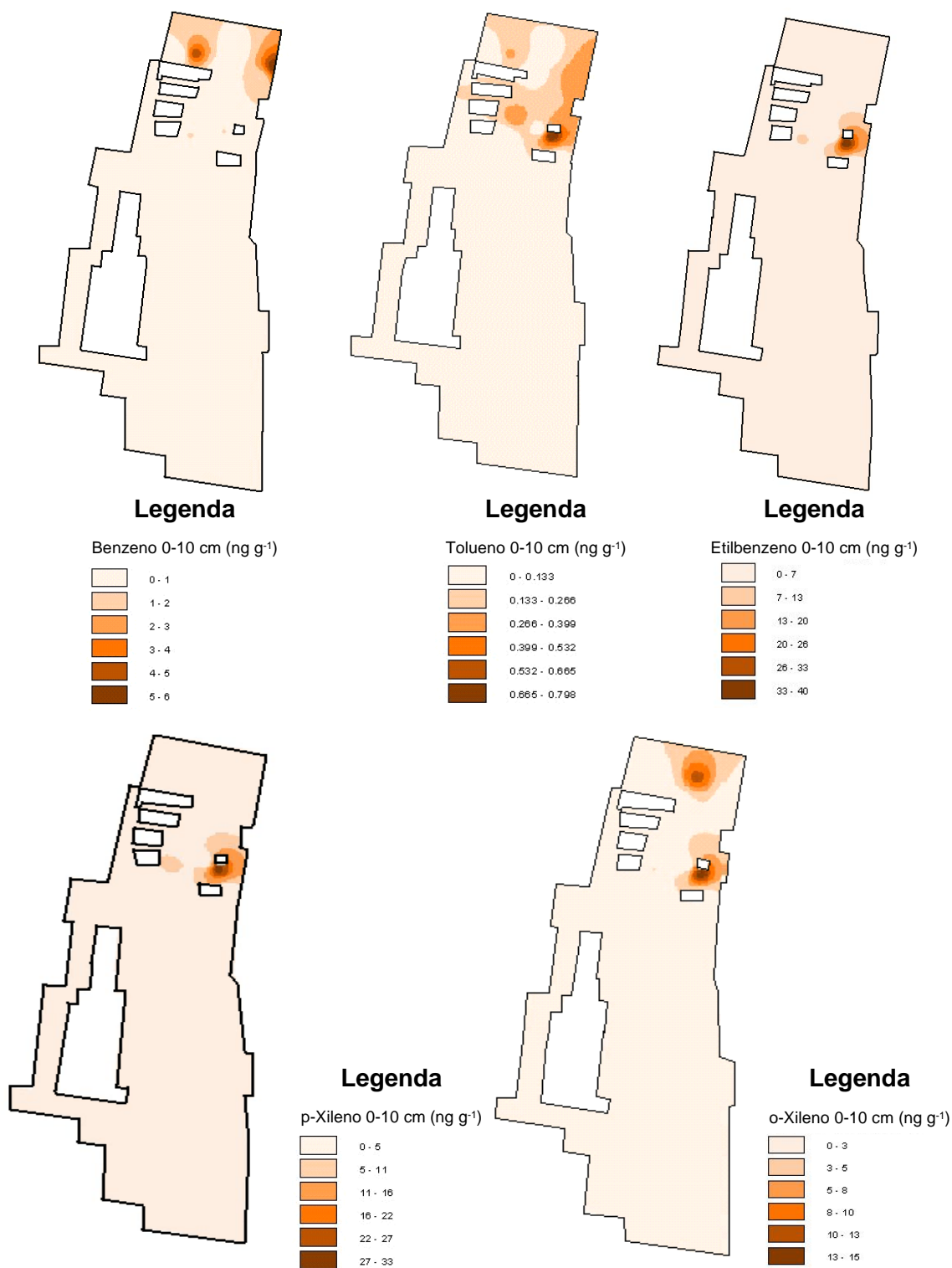


Figura 8. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos aromáticos (BTEX), das amostras de solo da área da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm.

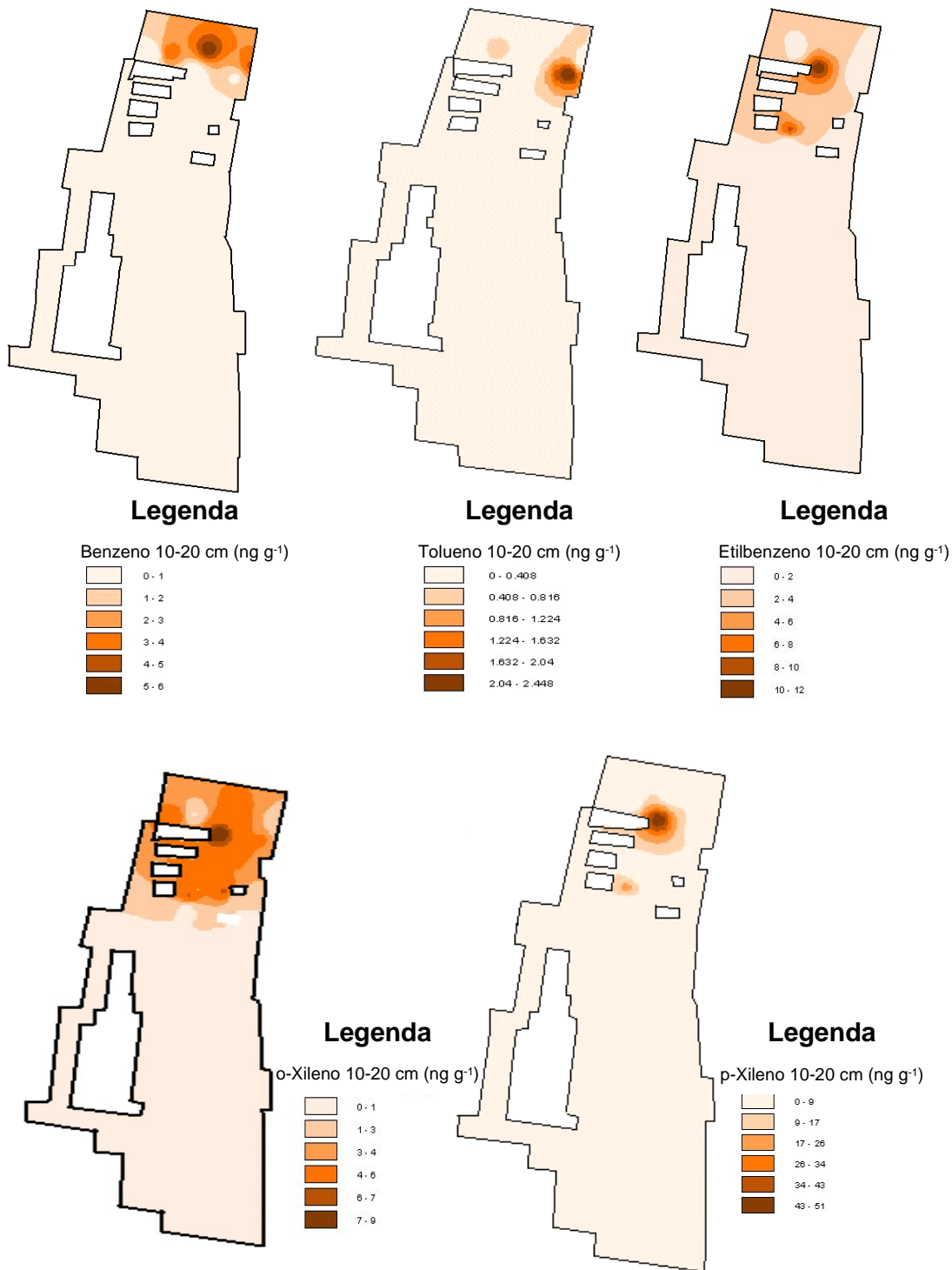


Figura 9. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos aromáticos (BTEX), das amostras de solo da área da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 10-20 cm.

Em maiores profundidades, a ocorrência do etilbenzeno e xilenos foi mais elevada nas proximidades dos tanques de armazenamento de combustível, mais especificamente ao lado do quarto tanque (Figura 9). O acúmulo desses contaminantes confirma o que ALBUQUERQUE et al. (2004) relataram: a ocorrência de um derrame dos tanques de estocagem de petróleo e derivados da EACF em 1987, segundo dados obtidos com o grupo-base.

Os teores encontrados de BTEX podem provocar desequilíbrio nas comunidades marinhas da Antártica, podendo estas ser consideradas uma forma de poluição persistente. Portanto, locais onde são feitas operações de transferência ou estocagem de petróleo e derivados devem ser considerados pontos de risco para o ambiente da área da EACF.

#### **4.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)**

Os teores dos HPAs individuais e totais são apresentados nos Quadros 7 a 13. Os compostos antraceno e fluoranteno (com três anéis aromáticos) foram os que apresentaram maior frequência de contaminação em superfície e subsuperfície nas áreas 1 e 2. Na área 1, os teores médios de HPAs- totais variaram entre 0,05 e 2,96 e de 0,14 a 3,84 ng g<sup>-1</sup> na profundidade de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente (Quadros 8 e 11). Os maiores teores médios encontradas foram do acenafteno (2,96 ng g<sup>-1</sup>) na profundidade de 0-10 cm e do fluoranteno naquela de 10-20 cm. Na área 2, o maior teor médio foi do antraceno: 1,16 ng g<sup>-1</sup> para subsuperfície e 2,02 ng g<sup>-1</sup> para superfície (Quadros 9 e 12).

Na área 3, o composto criseno foi encontrado em maiores teores médios nas duas profundidades de 0-10 cm (1,32 ng g<sup>-1</sup>), e o benzo(b)fluoranteno, na profundidade de 10-20 cm (1,34 ng g<sup>-1</sup>) (Quadros 10 e 13).

A composição do DFA (Diesel Fuel Arctic), o principal óleo combustível utilizado nas atividades das estações de pesquisa na Antártica, foi estudada por YU et al. (1995). Segundo esses autores, os HPAs não alquilados, como naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno e benzo(a)antraceno, correspondem a 16,63 % dos HPAs totais. Nas amostras de solos estudadas, a predominância desses compostos, principalmente na área 1, pode ser atribuída à origem petrogênica.

Quadro 7. Teores de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em solos e sedimentos de diferentes áreas da Antártica

Estudo de áreas analisadas	Autores	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
		$\mu\text{g g}^{-1}$	$\text{ng g}^{-1}$
Áreas pristinas da Antártica	Cripps & Priddle (1991)	n.d	50-200
Estação Palmer (EUA)	Kennicutt II et al. (1992 a)	n.d	200-14500
Estação Davis (AUS)	Green et al. (1992)	n.p	7,00
Estação Davis (AUS)	Green e Nichols (1995)	0,26-10,1	n.d
Baía do Almirantado (1993)	Bícego (1996)	0,44-7,05	0,47-37,8
Baía do Almirantado (1990, 1992)	Bícego et al. (1998)	n.d	1,00-32,0
Baía do Almirantado (1998, 2000)	Martins et al. (2004)	0,15-13,3	271
Estação Antártica Comandante Ferraz	Presente trabalho	0,02-15,0*	0,05-3,84*

n.p= não detectado; \* = valores médios.

Quadro 8. Teores (ng g<sup>-1</sup>) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das amostras de solos na área 1 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
EACF 11	nd	0,37 ± 0,03*	1,47 ± 0,14*	nd	0,48 ± 0,04*	0,54 ± 0,05*	nd	0,79 ± 0,02*	nd	nd	nd
EACF 17	nd	nd	nd	nd	0,12 ± 0,01*	0,54 ± 0,05*	nd	1,26 ± 0,12*	nd	nd	nd
EACF 21	nd	0,51 ± 0,05*	0,01 ± 0,001*	0,72 ± 0,03*	1,06 ± 0,11*	2,32 ± 0,25*	2,24 ± 0,21	4,47 ± 0,44*	1,10 ± 0,10*	1,04 ± 0,10*	2,08 ± 0,20*
EACF 32	nd	1,37 ± 0,42*	7,77 ± 0,85*	1,05 ± 0,11*	3,11 ± 0,30*	0,97 ± 0,03*	nd	18,99 ± 0,18*	0,36 ± 0,06*	1,46 ± 0,16*	1,45 ± 0,14*
EACF 41	nd	nd	nd	nd	0,15 ± 0,01*	0,17 ± 0,01*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 57	nd	nd	nd	1,26 ± 0,23*	0,82 ± 0,02*	1,25 ± 0,11*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 60	nd	nd	nd	0,23 ± 0,02*	0,23 ± 0,02*	0,19 ± 0,05*	nd	0,14 ± 0,02*	nd	nd	nd
EACF 62	1,19 ± 0,17*	2,61 ± 0,26*	2,01 ± 0,21*	3,17 ±	1,77 ± 0,25*	5,30 ± 0,53*	nd	nd	nd	1,19 ± 0,19*	nd
EACF 66	0,94 ± 0,03*	7,17 ± 0,75*	9,57 ± 0,95*	1,43 ± 0,14*	5,43 ± 0,98*	9,28 ± 0,87*	0,91 ± 0,003*	nd	nd	1,14 ± 0,12*	1,07 ± 0,10*
EACF 68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 71	nd	nd	1,5 ± 0,05*	3,36 ± 0,33*	12,21 ± 0,12*	10,8 ± 1,01*	0,8 ± 0,004*	nd	nd	nd	nd
EACF 80	nd	0,13 ± 0,01*	1,04 ± 0,10*	0,11 ± 0,01*	0,21 ± 0,02*	0,19 ± 0,02*	nd	0,82 ± 0,04*	nd	nd	nd
EACF 85	nd	0,12 ± 0,01*	0,17 ± 0,02*	0,11 ± 0,01*	0,31 ± 0,03*	0,46 ± 0,04*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 90	nd	nd	nd	0,17 ± 0,02*	0,29 ± 0,02*	0,52 ± 0,05*	nd	nd	nd	nd	0,05 ± 0,005*
EACF 97	nd	0,64 ± 0,03*	0,68 ± 0,03*	nd	1,02 ± 0,11*	1,18 ± 0,10*	0,06 ± 0,003*	nd	nd	nd	nd
EACF 99	0,23 ± 0,02*	1,30 ± 0,11*	2,49 ± 0,22*	1,91 ± 0,20*	1,23 ± 0,12*	1,79 ± 0,14*	0,08 ± 0,01*	nd	nd	nd	nd
EACF 101	nd	nd	0,80 ± 0,04*	2,36 ± 0,26*	1,84 ± 0,14*	7,51 ± 0,85*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 104	0,79 ± 0,03*	19,13 ± 0,19*	30,56 ± 3,21*	10,71 ± 1,02*	10,12 ± 0,12*	6,46 ± 0,95*	1,50 ± 0,15*	nd	nd	nd	nd
EACF 111	0,06 ± 0,01*	0,81 ± 0,04*	2,43 ± 0,24*	0,74 ± 0,02*	1,05 ± 0,20*	1,43 ± 0,14*	0,05 ± 0,005*	1,73 ± 0,11*	nd	nd	nd
EACF 114	0,45 ± 0,02*	5,13 ± 0,52*	14,67 ± 0,14*	0,98 ± 0,03*	11,94 ± 1,25*	14,44 ± 1,05*	1,31 ± 0,21*	1,66 ± 0,16*	nd	nd	0,45 ± 0,04*
EACF 115	0,12 ± 0,01*	1,03 ± 0,10*	0,97 ± 0,09*	0,11 ± 0,01*	0,56 ± 0,02*	0,5 ± 0,02*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 122	nd	0,41 ± 0,02*	0,98 ± 0,08*	1,84 ± 0,18*	1,14 ± 0,10*	1,76 ± 0,18*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 124	nd	nd	0,08 ± 0,004*	0,23 ± 0,02*	nd	0,13 ± 0,01*	nd	0,13 ± 0,01*	nd	0,09 ± 0,03*	nd
EACF 126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 136	nd	nd	nd	nd	nd	0,66 ± 0,06*	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,14	1,56	2,96	1,17	2,11	2,63	0,26	1,15	0,05	0,18	0,19

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEM-b = benzo (b) fluoranteno.

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Quadro 9. Teores (ng g<sup>-1</sup>) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das amostras de solos na área 2 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
EACF 147	nd	1,02 ± 0,20*	0,81 ± 0,04*	0,95 ± 0,03*	1,01 ± 0,10*	2,62 ± 0,22*	nd	0,40 ± 0,02*	nd	0,27 ± 0,01*	0,8 ± 0,04*
EACF 149	nd	nd	0,59 ± 0,05*	1,0 ± 0,01*	1,07 ± 0,10*	2,12 ± 0,39*	0,45 ± 0,02*	1,22 ± 0,12*	nd	0,25 ± 0,02*	0,57 ± 0,05*
EACF 151	nd	nd	nd	nd	nd	0,02 ± 0,002*	nd	2,61 ±	nd	nd	nd
EACF 153	nd	nd	nd	nd	0,14 ± 0,01*	0,24 ± 0,02*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 164	nd	nd	1,1 ±	1,75 ±	1,1 ± 0,11*	2,79 ± 0,28*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 172	nd	nd	nd	nd	0,15 ± 0,005*	0,13 ± 0,001*	nd	1,74 ±	nd	nd	nd
EACF 175	0,01 ± 0,001*	0,65 ± 0,006*	1,03 ± 0,10*	nd	1,02 ± 0,10*	0,05 ± 0,005*	0,1 ± 0,001*	0,68 ± 0,003*	nd	nd	nd
EACF 186	nd	0,33 ±	1,35 ± 0,32*	2,43 ± 0,24*	1,11 ± 0,50*	1,77 ± 0,17*	nd	nd	nd	nd	0,14 ± 0,002*
EACF 188	nd	0,20 ±	0,58 ±	0,4 ± 0,002*	0,4 ± 0,002*	0,78 ± 0,02*	nd	nd	nd	nd	0,31 ± 0,003*
EACF 190	nd	nd	nd	nd	0,85 ± 0,08*	0,93 ± 0,003*	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,001	0,22	0,54	0,65	0,66	1,16	0,05	0,66	nd	0,02	0,18

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno; ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Quadro 10. Teores ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das amostras de solos na área 3 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
EACF 205	nd	nd	$0,59 \pm 0,05^*$	$1,07 \pm 0,20^*$	$2,12 \pm 0,20^*$	$0,45 \pm 0,02^*$	$2,2 \pm 0,22^*$	$1,22 \pm 0,11^*$	nd	$0,25 \pm 0,02^*$	$0,57 \pm 0,005^*$
EACF 207	nd	$0,20 \pm 0,02^*$	$0,32 \pm 0,03^*$	nd	$0,37 \pm 0,03^*$	$0,19 \pm 0,01^*$	nd	$4,69 \pm 0,42^*$	nd	nd	nd
EACF 214	nd	nd	$0,74 \pm 0,02^*$	$1,50 \pm 0,11^*$	$0,49 \pm 0,04^*$	$0,41 \pm 0,02^*$	nd	$0,72 \pm 0,22^*$	nd	$3,9 \pm 0,30^*$	$0,55 \pm 0,02^*$
EACF 229	nd	nd	nd	nd	nd	$2,52 \pm 0,22^*$	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 234	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	nd	0,04	0,33	0,51	0,59	0,71	0,44	1,32	nd	0,83	0,22

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

nd= não detectado; \*= desvio adrão.

Quadro 11. Teores ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das amostras de solos na área 1 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 10-20 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
EACF 1	nd	nd	nd	nd	0,11 ± 0,01*	0,24 ± 0,02*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 17	nd	1,51 ± 0,15*	1,91 ± 0,11*	4,04 ± 0,41*	3,43 ± 0,34*	3,53 ± 0,35*	0,42 ± 0,01*	nd	nd	nd	0,78 ± 0,01*
EACF 21	nd	4,73 ± 0,40*	6,01 ± 0,60*	1,00 ± 0,10*	7,73 ± 0,77*	1,56 ± 0,05*	3,18 ± 0,30*	1,83 ± 0,24*	0,19 ± 0,02*	nd	nd
EACF 32	nd	0,1 ± 0,001*	0,07 ± 0,004*	nd	0,26 ± 0,02*	0,22 ± 0,02*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 41	nd	nd	nd	nd	nd	0,02 ± 0,01*	nd	1,01 ± 0,11*	nd	nd	nd
EACF 57	nd	7,89 ± 1,02*	nd	1,89 ± 0,18*	10,16 ± 1,01*	8,15 ± 0,80*	nd	nd	nd	nd	0,82 ± 0,04*
EACF 60	nd	nd	0,11 ± 0,01*	0,48 ± ,11*	0,34 ± 0,03*	0,23 ± 0,02*	nd	nd	nd	5,37 ± 0,55*	nd
EACF 62	nd	1,22 ± 0,12*	1,37 ± 0,22*	2,52 ± 0,22*	2,73 ± 0,22*	2,57 ± 0,04*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 66	1,07 ± 0,10*	6,05 ± 0,66*	13,5 ± 0,11*	0,73 ± 0,07*	7,13 ± 0,70*	8,29 ± 0,80*	0,74 ± 0,01*	nd	nd	nd	0,61 ± 0,02*
EACF 68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 71	nd	nd	2,05 ± 0,22*	3,84 ± 0,35*	9,14 ± 0,90*	43,65 ± 2,58*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 80	nd	0,10 ± 0,01*	0,29 ± 0,02*	0,16 ± 0,01*	0,34 ± 0,03*	0,24 ± 0,02*	nd	1,11 ± 0,01*	nd	nd	nd
EACF 85	nd	0,18 ± 0,01*	0,48 ± 0,02*	nd	0,51 ± 0,05*	0,66 ± 0,03*	nd	1,13 ± 0,10*	nd	nd	nd
EACF 90	nd	nd	0,17 ± 0,01*	0,33 ± 0,003*	nd	0,38 ± 0,02*	nd	nd	nd	nd	0,11 ± 0,01*
EACF 97	nd	0,50 ± 0,05*	0,65 ± 0,03*	nd	1,04 ± 0,10*	1,22 ± 0,12*	0,04 ± 0,01*	nd	nd	nd	nd
EACF 99	nd	0,17 ± 0,01*	0,19 ± 0,01*	0,2 ± 0,001*	0,64 ± 0,06*	0,39 ± 0,03*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 101	nd	nd	nd	nd	nd	0,71 ± 0,07*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 104	1,04 ± 0,10*	9,92 ± 0,89*	35,64 ± 3,54*	30,6 ±	10,7 ± 0,10*	8,82 ± 0,82*	1,78 ± 0,22*	nd	nd	nd	nd
EACF 111	1,48 ± 0,02*	10,04 ± 1,08*	27,95 ± 1,89*	8,68 ± 1,02*	10,18 ± 1,08*	0,74 ± 0,12*	0,28 ± 0,04*	0,14 ± 0,02*	0,22 ± 0,01*	0,09 ± 0,01*	nd
EACF 114	nd	3,48 ± 0,34*	5,35 ± 0,98*	2,84 ± 0,28*	8,85 ± 0,82*	14,38 ± 1,42*	1,22 ± 0,12*	nd	nd	nd	0,48 ± 0,20*
EACF 115	0,18 ± 0,01*	1,06 ± 0,05*	1,92 ± 0,42*	0,09 ± 0,03*	0,66 ± 0,06*	0,87 ± 0,04*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 122	nd	0,45 ± 0,04*	0,75 ± 0,05*	1,48 ± 0,44*	0,68 ± 0,03*	0,95 ± 0,03*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 124	nd	nd	0,63 ± 0,06*	1,58 ± 0,52*	1,8 ± 0,10*	2,07 ± 0,20*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 126	nd	nd	nd	1,03 ± 0,10*	nd	nd	nd	nd	nd	3,67 ± 0,33*	nd
EACF 136	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,14	1,82	3,80	2,36	2,93	3,84	0,29	0,20	0,01	0,35	0,14

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEM-b = benzo (b) fluoranteno.

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Quadro 12. Teores (ng g<sup>-1</sup>) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das amostras de solos na área 2 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 10-20 cm

NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a	NAF
EACF 147	nd	0,65 ± 0,06*	1,60 ± 0,35*	2,93 ± 0,29*	3,3 ± 0,22*	10,8 ± 1,00*	0,93 ± 0,09*	1,39 ± 0,39*	nd	nd	1,36 ± 0,30*
EACF 149	nd	nd	0,37 ± 0,03*	0,68 ± 0,03*	0,93 ± 0,09*	2,04 ± 0,24*	nd	1,48 ± 0,24*	nd	1,20 ± 0,20*	0,52 ± 0,05*
EACF 151	nd	0,22 ± 0,02*	0,07 ± 0,001*	0,13 ± 0,01*	0,43 ± 0,02*	0,35 ± 0,03*	nd	1,50 ± 0,15*	nd	nd	nd
EACF 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 164	nd	nd	0,02 ± 0,002*	2,72 ± 0,20*	3,76 ± 0,35*	5,97 ± 0,55*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 172	nd	0,03 ± 0,003*	0,07 ± 0,007*	0,09 ± 0,03*	0,24 ± 0,002*	0,29 ± 0,02*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 175	0,01 ± 0,001*	0,65 ± 0,06*	1,03 ± 0,10*	nd	1,02 ± 0,10*	0,01 ± 0,001*	0,1 ± 0,001*	0,68 ± 0,05*	nd	nd	nd
EACF 186	nd	nd	0,26 ± 0,02*	0,75 ± 0,07*	0,60 ± 0,03*	0,47 ±	nd	0,15 ± 0,01*	nd	nd	0,20 ± 0,02*
EACF 188	nd	0,16 ± 0,01*	0,28 ± 0,02*	0,62 ± 0,03*	0,36 ± 0,01*	0,30 ±	nd	nd	nd	nd	0,23 ± 0,01*
EACF 190	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,001	0,17	0,37	0,79	1,06	2,02	0,10	0,52	nd	0,12	0,23

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Quadro 13. Teores ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das amostras de solos na área 3 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 10-20 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
EACF 205	nd	nd	nd	$0,19 \pm 0,01^*$	nd	nd	nd	$0,24 \pm 0,01^*$	nd	$6,70 \pm 0,60^*$	$0,18 \pm 0,01^*$
EACF 207	nd	nd	$0,08 \pm 0,02^*$	nd	nd	$0,08 \pm 0,02^*$	nd	$0,8 \pm 0,02^*$	nd	nd	nd
EACF 214	nd	nd	$1,07 \pm 0,10^*$	$2,30 \pm 0,23^*$	$0,49 \pm 0,04^*$	nd	nd	$0,55 \pm 0,05^*$	nd	nd	nd
EACF 229	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 234	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	nd	nd	0,23	0,49	0,09	0,01	nd	0,31	nd	1,34	0,03

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Em relação ao número de anéis aromáticos, todas as amostras que apresentaram contaminação mostraram predominância de HPAs com dois e três anéis aromáticos. Na área 3 foram detectados HPAs com quatro anéis aromáticos em maiores teores. De acordo com MARTINS (2001), a elevada porcentagem de HPAs contendo quatro a seis anéis obtidos em sedimentos coletados próximos do esgoto da EACF pode estar associada a resíduos de combustão e ao esgoto da estação. Eles também podem ser de origem petrogênica, tendo em vista que esses compostos estão presentes na constituição de óleos combustíveis, embora em menor quantidade que os HPAs mais leves (YU et al., 1995). Esses compostos são mais resistentes à degradação do que os demais HPAs com menor número de anéis, podendo se acumular nos sedimentos sem, necessariamente, estarem associados a processos de combustão.

#### **4.5. Hidrocarbonetos alifáticos (HAs)**

O perfil de distribuição relativa de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAs) apresentou seqüência completa de hidrocarbonetos entre C 11 e C 26.

Os teores dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) para as áreas 1, 2 e 3 estão apresentados nos Quadros 14 a 25, juntamente com seus teores médios dos HAs. As amostras coletadas na área 1 apresentaram maiores teores em relação às demais. Nesta área, os teores médios de HAs totais variaram de 0,22 a 15,00  $\mu\text{g g}^{-1}$  em superfície (0-10 cm). Nessas amostras, os compostos pentadecano (C15) e octadecano (C18) obtiveram maior freqüência de ocorrência (Quadros 14 e 15). Em subsuperfície (10-20 cm) os HAs variaram de 0,13 a 13,13  $\mu\text{g g}^{-1}$ , e os compostos pentadecano (C15) e pentacosano (C25) foram os que apresentaram maior freqüência. No entanto, o tetradecano (C12) apresentou maior teor total médio (15,00  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) entre os hidrocarbonetos alifáticos nessa camada (Quadros 20 e 21).

Quadro 14. Teores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras de solos na área 1 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20
EACF 1	nd	7,51 ± 0,30*	5,50 ± 0,13*	1,47 ± 0,39*	0,15 ± 0,01*	2,59 ± 0,06*	1,15 ± 0,03*	0,73 ± 0,02*	0,19 ± 0,01*
EACF 11	nd	nd	0,09 ± 0,11*	0,25 ± 0,15*	0,22 ± 0,15*	0,26 ± 0,14*	0,25 ± 0,16*	0,34 ± 0,13*	0,22 ± 0,07*
EACF 17	3,57 ± 1,01*	7,93 ± 2,47*	5,34 ± 2,53*	2,75 ± 0,87*	1,58 ± 0,29*	1,13 ± 0,25*	1,03 ± 0,34*	1,39 ± 0,56*	2,29 ± 1,10*
EACF 21	1,84 ± 0,28*	9,71 ± 4,5*	8,93 ± 0,13*	10,63 ± 2,05*	5,23 ± 1,43*	7,43 ± 3,93*	4,15 ± 1,77*	2,78 ± 1,63*	1,58 ± 0,25*
EACF 32	nd	0,32 ± 0,05*	0,40 ± 0,11*	0,96 ± 0,19*	0,82 ± 0,02*	0,54 ± 0,10*	0,21 ± 0,06*	0,11 ± 0,04*	0,06 ± 0,01*
EACF 41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 57	nd	nd	0,86 ± 0,05*	3,00 ± 0,02*	3,77 ± 1,44*	3,12 ± 0,15*	2,01 ± 0,40*	1,11 ± 0,11*	0,63 ± 0,01*
EACF 60	1,54 ± 0,48*	nd	0,01 ± 0,001*	0,28 ± 0,01*	0,26 ± 0,02*	0,18 ± 0,02*	0,05 ± 0,01*	0,01 ± 0,01*	nd
EACF 62	4,74 ± 0,87*	30,21 ± 18,21*	15,39 ± 3,45*	15,36 ± 2,01*	10,17 ± 3,05*	6,90 ± 1,23*	4,31 ± 2,76*	3,46 ± 1,86*	2,05 ± 0,56*
EACF 66	9,87 ± 3,38*	107,5 ± 37,56*	49,54 ± 8,91*	34,08 ± 11,87*	14,09 ± 5,32*	25,30 ± 8,82*	14,68 ± 5,41*	11,62 ± 3,83*	6,18 ± 2,05*
EACF 68	1,4 ± 0,2*	nd	0,09 ± 0,03*	0,40 ± 0,01*	0,38 ± 0,05*	0,34 ± 0,02*	0,13 ± 0,02*	0,06 ± 0,01*	0,02 ± 0,01*
EACF 71	2,62 ± 0,8*	2,20 ± 0,05*	5,40 ± 1,21*	14,34 ± 2,64*	21,07 ± 3,43*	21,88 ± 3,85*	15,31 ± 5,01*	12,62 ± 2,85*	6,68 ± 2,09*
EACF 80	nd	0,78 ± 0,20*	0,66 ± 0,17*	1,20 ± 0,67*	0,57 ± 0,05*	0,85 ± 0,23*	0,41 ± 0,14*	0,21 ± 0,06*	0,05 ± 0,01*
EACF 85	nd	0,66 ± 0,16*	0,59 ± 0,14*	1,31 ± 0,64*	1,22 ± 0,47*	1,05 ± 0,24*	0,59 ± 0,16*	0,43 ± 0,22*	0,09 ± 0,02*
EACF 90	1,28 ± 0,02*	0,41 ± 0,03*	0,38 ± 0,17*	0,52 ± 0,22*	0,33 ± 0,09*	0,19 ± 0,17*	0,14 ± 0,03*	0,24 ± 0,03*	0,16 ± 0,04*
EACF 97	5,71 ± 0,71*	4,46 ± 1,93*	2,74 ± 0,88*	1,10 ± 0,38*	3,53 ± 1,19*	2,39 ± 0,78*	1,69 ± 0,48*	1,23 ± 0,55*	0,66 ± 0,18*
EACF 99	4,22 ± 0,42*	7,28 ± 3,28*	0,07 ± 0,01*	0,69 ± 0,06*	0,37 ± 0,19**	1,19 ± 0,02*	2,32 ± 0,11*	1,66 ± 0,06*	1,17 ± 0,31*
EACF 101	nd	1,97 ± 0,17*	5,37 ± 0,11*	11,91 ± 0,26*	13,00 ± 0,26*	10,65 ± 0,40*	7,54 ± 0,07*	6,67 ± 0,18*	4,60 ± 0,08*
EACF 104	9,87 ± 1,79*	74,48 ± 20,67*	2,68 ± 0,69*	5,80 ± 0,78*	6,92 ± 0,33*	1,24 ± 0,20*	2,73 ± 1,55*	4,13 ± 2,75*	23,27 ± 2,83*
EACF 111	6,12 ± 0,02*	94,72 ± 29,67*	71,75 ± 12,95*	31,67 ± 19,41*	4,01 ± 0,86*	49,65 ± 4,75*	27,85 ± 2,81*	22,94 ± 2,61*	13,6 ± 1,68*
EACF 114	7,54 ± 2,75*	34,71 ± 8,23*	26,75 ± 4,44*	23,63 ± 10,76*	7,52 ± 2,56*	25,94 ± 6,47*	25,66 ± 5,12*	21,76 ± 4,02*	11,75 ± 3,06*
EACF 115	nd	nd	nd	0,25 ± 0,02*	0,24 ± 0,01*	0,21 ± 0,01*	0,06 ± 0,01*	0,01 ± 0,01*	nd
EACF 122	1,46 ± 0,08*	4,62 ± 0,63*	4,43 ± 0,90*	7,37 ± 1,65*	6,97 ± 1,76*	5,09 ± 1,32*	3,35 ± 0,82*	2,44 ± 0,58*	1,31 ± 0,27*
EACF 124	1,67 ± 0,02*	nd	nd	0,25 ± 0,02*	0,14 ± 0,06*	0,01 ± 0,01*	0,02 ± 0,01*	nd	nd
EACF 126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 136	1,86 ± 0,03*	0,58 ± 0,04*	1,08 ± 0,34*	2,58 ± 1,13*	2,17 ± 0,34*	1,37 ± 0,59*	1,04 ± 0,65*	0,70 ± 0,44*	0,81 ± 0,02*
Média	2,51	15,0	8,0	6,61	4,03	6,52	4,48	3,72	2,98

C11 = undecano; C12 = tetradecano; C13 = tridecano; C15 = pentadecano; C17 = heptadecano; C18 = octadecano; C19 = nonadecano; C20 = eicosano.

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Quadro 15. Teores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras de solos na área 1 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
EACF 1	0,27 ± 0,01*	0,20 ± 0,01*	0,28 ± 0,01*	0,30 ± 0,01*	8,11 ± 0,13*	0,41 ± 0,01*	1,48 ± 0,01*	0,07 ± 0,01*
EACF 11	0,34 ± 0,04*	0,24 ± 0,02*	0,24 ± 0,02*	0,22 ± 0,07*	6,63 ± 1,03*	0,33 ± 0,02*	0,21 ± 0,02*	0,05 ± 0,01*
EACF 17	0,84 ± 0,45*	0,51 ± 0,43*	0,92 ± 0,43*	0,81 ± 0,44*	5,39 ± 2,31*	0,49 ± 0,04*	0,65 ± 0,02*	0,46 ± 0,04*
EACF 21	0,30 ± 0,17*	0,22 ± 0,02*	0,12 ± 0,01*	0,44 ± 0,02*	0,04 ± 0,01*	0,13 ± 0,01*	nd	nd
EACF 32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 41	nd	nd	nd	nd	1,08 ± 0,20*	nd	0,11 ± 0,01*	nd
EACF 57	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 60	0,23 ± 0,18*	0,12 ± 0,02*	0,18 ± 0,02*	0,20 ± 0,04*	8,70 ± 2,51*	0,36 ± 0,05*	0,30 ± 0,03*	0,09 ± 0,02*
EACF 62	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 66	0,20 ± 0,06*	0,01 ± 0,005*	0,02 ± 0,01*	0,03 ± 0,01*	0,96 ± 0,24*	0,03 ± 0,01*	0,45 ± 0,04*	nd
EACF 68	0,77 ± 0,10*	0,46 ± 0,01*	0,55 ± 0,05*	0,61 ± 0,01*	16,41 ± 2,56*	0,78 ± 0,20*	5,25 ± 1,25*	3,88 ± 0,45*
EACF 71	nd	nd	nd	nd	1,07 ± 0,07*	0,09 ± 0,01*	0,13 ± 0,01*	nd
EACF 80	0,11 ± 0,01*	0,07 ± 0,01*	0,21 ± 0,03*	0,36 ± 0,04*	4,42 ± 0,72*	2,14 ± 0,37*	1,54 ± 0,24*	0,07 ± 0,01*
EACF 85	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 90	1,20 ± 0,17*	5,61 ± 0,07*	0,67 ± 0,01*	0,45 ± 0,06*	5,66 ± 1,03*	0,30 ± 0,03*	0,12 ± 0,02*	0,17 ± 0,01*
EACF 97	0,96 ± 0,08*	0,81 ± 0,31*	0,91 ± 0,04*	0,87 ± 0,35*	8,59 ± 0,17*	0,88 ± 0,05*	0,49 ± 0,15*	0,39 ± 0,02*
EACF 99	3,52 ± 0,11*	2,19 ± 0,05*	1,83 ± 0,50*	1,24 ± 0,52*	3,37 ± 0,06*	0,82 ± 0,06*	0,53 ± 0,10*	0,19 ± 0,01*
EACF 101	nd	nd	nd	nd	0,08 ± 0,02*	nd	nd	nd
EACF 104	nd	nd	nd	nd	0,59 ± 0,01*	nd	nd	nd
EACF 111	0,61 ± 0,11*	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 114	5,70 ± 1,57*	3,42 ± 0,91*	2,74 ± 0,75*	1,79 ± 0,54*	7,46 ± 0,56*	1,07 ± 0,38*	0,94 ± 0,14*	0,16 ± 0,01*
EACF 115	0,13 ± 0,03*	0,10 ± 0,02*	0,14 ± 0,02*	0,18 ± 0,01*	3,77 ± 0,66*	0,19 ± 0,01*	0,11 ± 0,01*	0,15 ± 0,15*
EACF 122	0,03 ± 0,01*	nd	nd	nd	0,55 ± 0,06*	nd	nd	nd
EACF 124	nd	nd	nd	nd	0,08 ± 0,01*	nd	nd	nd
EACF 126	0,47 ± 0,02*	0,13 ± 0,01*	0,06 ± 0,01*	0,05 ± 0,01*	0,31 ± 0,02*	nd	nd	nd
EACF 136	0,02 ± 0,02*	0,12 ± 0,01*	0,12 ± 0,04*	0,25 ± 0,08*	9,54 ± 0,28*	0,45 ± 0,16*	0,26 ± 0,06*	0,14 ± 0,01*
Média	0,60	0,55	0,35	0,30	3,57	0,33	0,48	0,22

C21 = heneicosano; C22 = n-docosano; C23 = tricosano; C24 = n-tetracosano; C25 = pentacosano; C26 = n-hexacosano; C28 = n-octacosano; C30 = n-triacontano.

nd= não detectado; desvio-padrão.

Na área 2, os teores médios de HAs totais variaram de 0,14 a 2,23  $\mu\text{g g}^{-1}$  em superfície (Quadros 16 e 17) e de 0,23 a 4,03  $\mu\text{g g}^{-1}$  em subsuperfície (Quadros 22 e 23). Na profundidade de 0-10 cm, a maior frequência foi dos compostos tridecano, pentadecano e pentacosano. Botes e lanchas trafegando ao longo da Baía, principalmente em frente da EACF, constituem uma fonte pontual de HAs de origem petrogênica no solo.

A área 3, embora composta por poucas amostras, também obteve teores elevados dos HAs. Os teores médios de HAs totais variaram de 0,11 a 4,26  $\mu\text{g g}^{-1}$  em superfície (Quadros 18 e 19) e de 0,02 a 1,34  $\mu\text{g g}^{-1}$  na profundidade de 10-20 cm (Quadros 24 e 25). O composto que apresentou maior teor foi o pentadecano, com maior teor médio na profundidade de 10-20 cm. Por estarem distantes da EACF, esses pontos amostrados recebem pouca influência antrópica. No entanto, o rápido espalhamento lateral acima do permafrost ou a proximidade do esgoto da EACF podem explicar os teores encontrados.

MARTINS (2001) relata que concentrações baixas de hidrocarbonetos alifáticos são um indicativo de que estes sejam oriundos de fontes biogênicas e não de fontes petrolíferas. Grande parte dos valores de HAs, no presente estudo, apresentaram teores acima do padrão encontrado por esse autor, indicando que os hidrocarbonetos alifáticos encontrados podem ser de origem petrolífera e, portanto, antrópica.

O Quadro 7 apresenta dados dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos em amostras de solos e sedimentos reportados de diferentes trabalhos no meio ambiente antártico. Os valores encontrados para os alifáticos totais das amostras do presente estudo, com exceção dos observados na área 3, foram acima dos verificados nos teores da Baía do Almirantado (BÍCEGO, 1996; GREEN & NICHOLS, 1995) e em diferentes regiões remotas do continente Antártico (CRIPPS & PRIDDLE, 1991). Em se tratando dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os valores do presente estudo, em todas as áreas, ficaram bem abaixo de todos os outros encontrados por esses autores.

Quadro 16. Teores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras de solos na área 2 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20
EACF 147	3,88 ± 1,69*	9,52 ± 2,32*	5,51 ± 2,77*	5,55 ± 1,23*	4,67 ± 1,96*	3,94 ± 1,29*	5,28 ± 1,89*	2,19 ± 0,48*	1,58 ± 0,49*
EACF 149	1,56 ± 0,07*	0,30 ± 0,03*	0,83 ± 0,08*	1,24 ± 0,68*	1,88 ± 0,31*	2,14 ± 0,57*	1,76 ± 0,46*	1,61 ± 0,47*	2,15 ± 0,45*
EACF 151	nd	nd	0,05 ± 0,01*	0,06 ± 0,02*	0,03 ± 0,01*	0,03 ± 0,01*	0,09 ± 0,01*	nd	nd
EACF 153	nd	nd	0,06 ± 0,01*	0,13 ± 0,05*	0,19 ± 0,05*	0,20 ± 0,05*	0,11 ± 0,03*	0,13 ± 0,03*	0,02 ± 0,01
EACF 164	nd	1,07 ± 0,20*	2,25 ± 0,59*	5,36 ± 1,30*	6,34 ± 1,66*	5,19 ± 0,88*	3,59 ± 0,89*	2,47 ± 0,41*	1,62 ± 0,25*
EACF 172	nd	0,19 ± 0,05	0,03 ± 0,01*	0,16 ± 0,02*	0,15 ± 0,01*	0,13 ± 0,01*	0,06 ± 0,01*	0,04 ± 0,01*	0,09 ± 0,02*
EACF 175	nd	nd	0,07 ± 0,02*	0,05 ± 0,01*	nd	nd	nd	nd	nd
EACF 186	1,28 ± 0,02*	2,74 ± 0,39*	4,21 ± 0,96*	6,07 ± 2,56*	3,93 ± 1,62*	1,93 ± 0,14*	1,10 ± 0,20*	0,77 ± 0,07*	0,65 ± 0,15*
EACF 188	1,25 ± 0,04*	1,21 ± 0,22*	0,97 ± 0,17*	2,11 ± 0,61*	1,56 ± 0,62*	0,82 ± 0,19*	0,55 ± 0,05*	0,69 ± 0,08*	0,33 ± 0,12*
EACF 190	1,43 ± 0,05*	nd	0,53 ± 0,10*	1,66 ± 0,26*	1,53 ± 0,23*	0,92 ± 0,05*	0,59 ± 0,05*	0,45 ± 0,02*	0,43 ± 0,12*
Média	0,94	1,50	1,45	2,23	1,99	1,53	1,31	0,84	0,69

C11 = undecano; C12 = tetradecano; C13 = tridecano; C15 = pentadecano; C17 = heptadecano; C18 = octadecano; C19 = nonadecano; C20 = eicosano.

nd= não detectado; \*= desvio-padrão.

Quadro 17. Teores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras de solos na área 2 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
EACF 147	$0,59 \pm 0,12^*$	$0,29 \pm 0,03^*$	$0,26 \pm 0,02^*$	$0,23 \pm 0,01^*$	$2,60 \pm 1,25^*$	$0,33 \pm 0,03^*$	$0,35 \pm 0,05^*$	$0,04 \pm 0,01^*$
EACF 149	$0,89 \pm 0,22^*$	$0,50 \pm 0,02^*$	$0,48 \pm 0,03^*$	$0,37 \pm 0,01^*$	$2,19 \pm 0,67^*$	$0,31 \pm 0,03^*$	$0,25 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,02^*$
EACF 151	$0,17 \pm 0,01^*$	$0,06 \pm 0,01^*$	$0,18 \pm 0,01^*$	$0,27 \pm 0,01^*$	$3,50 \pm 0,35^*$	$0,52 \pm 0,05^*$	$1,08 \pm 0,20^*$	$0,28 \pm 0,01^*$
EACF 153	nd	nd	nd	nd	$0,36 \pm 0,02^*$	nd	nd	nd
EACF 164	nd	nd	nd	nd	$0,08 \pm 0,01^*$	nd	nd	nd
EACF 172	nd	nd	nd	nd	$0,47 \pm 0,02^*$	nd	nd	nd
EACF 175	$0,76 \pm 0,02^*$	$0,47 \pm 0,04^*$	$0,96 \pm 0,20^*$	$1,18 \pm 0,19^*$	$8,99 \pm 1,60^*$	$0,75 \pm 0,13^*$	$0,50 \pm 0,05^*$	$0,41 \pm 0,13^*$
EACF 186	nd	nd	nd	$0,02 \pm 0,01^*$	$2,61 \pm 0,44^*$	$0,10 \pm 0,01^*$	$0,21 \pm 0,01^*$	$0,09 \pm 0,01^*$
EACF 188	$8,96 \pm 0,03^*$	$6,23 \pm 0,21^*$	$5,37 \pm 0,29^*$	$3,47 \pm 0,21^*$	$5,35 \pm 1,68^*$	$1,60 \pm 0,15^*$	$0,65 \pm 0,15^*$	$0,10 \pm 0,01^*$
EACF 190	$0,06 \pm 0,02^*$	nd	nd	nd	$0,09 \pm 0,01^*$	nd	nd	nd
Média	1,14	0,76	0,73	0,56	2,60	0,36	0,30	0,14

C21 = heneicosano; C22 = n-docosano; C23 = tricosano; C24 = n-tetracosano; C25 = pentacosano; C26 = n-hexacosano; C28 = n-octacosano; C30 = n-triacontano.  
nd = não detectado; \* = desvio-padrão.

Quadro 18. Teores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras de solos na área 3 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20
EACF 205	nd	nd	$0,14 \pm 0,18^*$	$0,35 \pm 0,14^*$	$0,22 \pm 0,02^*$	$0,44 \pm 0,15^*$	$0,04 \pm 0,01^*$	nd	nd
EACF 207	$1,14 \pm 0,04^*$	$1,25 \pm 0,41^*$	$1,37 \pm 0,37^*$	$1,86 \pm 0,49^*$	$1,06 \pm 0,28^*$	$0,50 \pm 0,12^*$	$0,18 \pm 0,03^*$	$0,13 \pm 0,01^*$	$0,09 \pm 0,01^*$
EACF 214	$1,79 \pm 0,41^*$	$3,02 \pm 1,04^*$	$3,96 \pm 1,44^*$	$5,41 \pm 0,71^*$	$3,76 \pm 0,24^*$	$1,74 \pm 0,35^*$	$0,67 \pm 0,28^*$	$0,29 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02^*$
EACF 229	nd	nd	$0,57 \pm 0,20^*$	$2,05 \pm 0,20^*$	$2,83 \pm 0,35^*$	$2,89 \pm 0,89^*$	$2,34 \pm 0,78^*$	$1,96 \pm 0,32^*$	$1,34 \pm 0,22^*$
EACF 234	nd	nd	nd	nd	nd	$0,61 \pm 0,06^*$	nd	nd	nd
Média	0,59	0,86	1,21	1,93	1,57	1,24	0,65	0,48	0,34

C11 = undecano; C12 = tetradecano; C13 = tridecano; C15 = pentadecano; C17 = heptadecano; C18 = octadecano; C19 = nonadecano; C20 = eicosano.  
 nd = não detectado; \* = desvio-padrão.

Quadro 19. Teores ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras de solos na área 3 da Estação Antártica Comandante Ferraz, na profundidade de 0-10 cm

	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
EACF 205	nd	nd	nd	nd	$0,04 \pm 0,01^*$	nd	nd	nd
EACF 207	$0,14 \pm 0,01^*$	$0,06 \pm 0,10^*$	$0,04 \pm 0,01^*$	$0,35 \pm 0,02^*$	$0,13 \pm 0,01^*$	nd	nd	nd
EACF 214	$11,79 \pm 1,26^*$	$6,14 \pm 1,06^*$	$4,35 \pm 0,05^*$	$2,52 \pm 0,59^*$	$3,81 \pm 0,53^*$	$1,20 \pm 0,06^*$	$0,70 \pm 0,12^*$	$0,11 \pm 0,01^*$
EACF 229	$3,39 \pm 0,27^*$	$1,84 \pm 0,10^*$	$1,59 \pm 0,01^*$	$1,09 \pm 0,20^*$	$16,02 \pm 1,85^*$	$1,09 \pm 0,34^*$	$4,45 \pm 0,09^*$	$0,46 \pm 0,02^*$
EACF 234	$3,23 \pm 0,45^*$	$2,09 \pm 0,20^*$	$1,79 \pm 0,02^*$	$1,05 \pm 0,26^*$	$1,28 \pm 0,25^*$	$0,37 \pm 0,15^*$	$0,07 \pm 0,01^*$	nd
Média	3,71	2,03	1,56	1,00	4,26	0,53	1,05	0,11

C21 = heneicosano; C22 = n-docosano; C23 = tricosano; C24 = n-tetracosano; C25 = pentacosano; C26 = n-hexacosano; C28 = n-octacosano; C30 = n-triacontano.  
 nd = não detectado; \*= desvio-padrão.

Estudos realizados na Baía do Almirantado mostraram que os maiores valores de alifáticos e policíclicos aromáticos totais foram encontrados nos pontos coletados em frente da EACF (BÍCEGO, 1996). No presente trabalho, por se tratar de um estudo mais detalhado em toda a área do entorno da EACF, as maiores concentrações foram encontradas próximo aos tanques de combustíveis. Os valores dos hidrocarbonetos alifáticos encontrados em frente da EACF mostraram-se ainda superiores aos observados por BÍCEGO (1996), indicando que a contaminação por HAs é localmente variável. No entanto, os níveis de HPAs apresentaram-se inferiores. Os níveis de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais encontrados nas proximidades da EACF mostram que os hidrocarbonetos de petróleo parecem estar migrando e se acumulando neste local, em razão da maior temperatura e, possivelmente, do derretimento do permafrost, permitindo a formação de um “dreno” local, para onde os hidrocarbonetos de petróleo se movimentam.

Na Figuras 10 e 12 está representado o mapa de krigagem (valores interpolados) dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais nos solos da EACF, nas duas profundidades estudadas. Cromatogramas representativos das amostras estudadas nas três áreas são apresentados na Figura 11.

Os HAs e HPAs apresentaram perfis e distribuição distintos nas diferentes profundidades. A distribuição dos hidrocarbonetos ocorreu desde os tanques de diesel até a estação; os pontos de maior concentração (representados por cores mais escuras) ocorrem onde se realiza maior manuseio de óleo diesel, até a estação. Esses pontos estão próximos aos tanques e onde se localizam os veículos de transporte polares utilizados na estação (botes, tratores, lanchas, motos, etc.).

Na profundidade de 10-20 cm há maior expansão da área contaminada desses poluentes, pela redistribuição lateral, com maior frequência de pontos de concentração. Apesar da pouca expansão dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos nas adjacências da EACF, por estar localizada numa região muito vulnerável, qualquer nível de contaminação é considerado impactante ao ambiente. GAYLARDE (1996) relata que o óleo diesel é um subproduto do petróleo de difícil decomposição, podendo causar sérios desequilíbrios ambientais. Este óleo é formado em sua maior parte por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, o que indica a maior persistência desse composto nas proximidades dos tanques, como pode ser observado na Figura 12. Teores encontrados dos hidrocarbonetos de petróleo podem corresponder ao efeito cumulativo de pequenos derramamentos, indicando que pode se agravar ao longo do tempo.

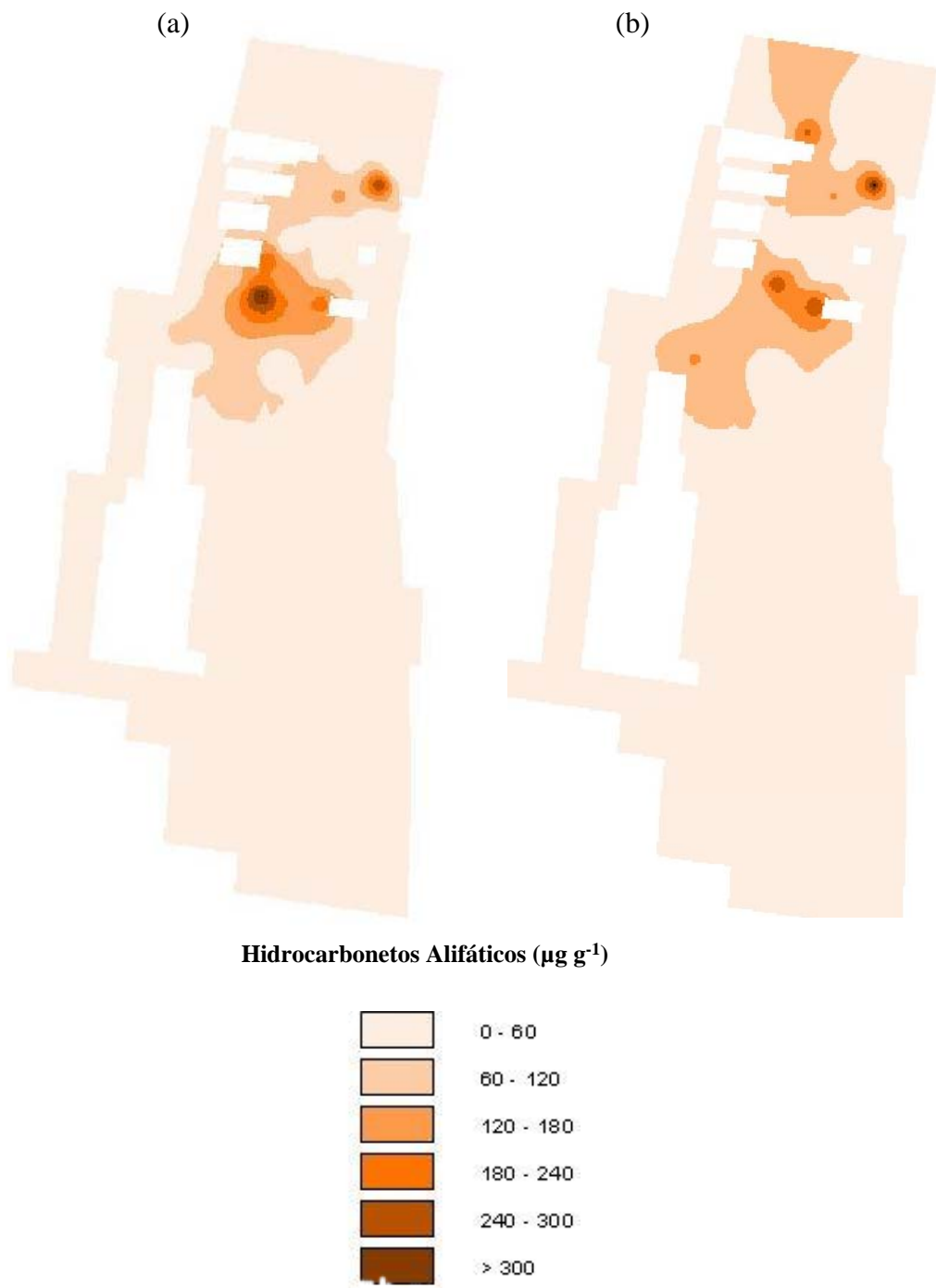


Figura 10. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos alifáticos totais das amostras da área da Estação Antártica Comandante Ferraz, nas profundidades de 0-10 cm (a) e 10-20 cm (b).

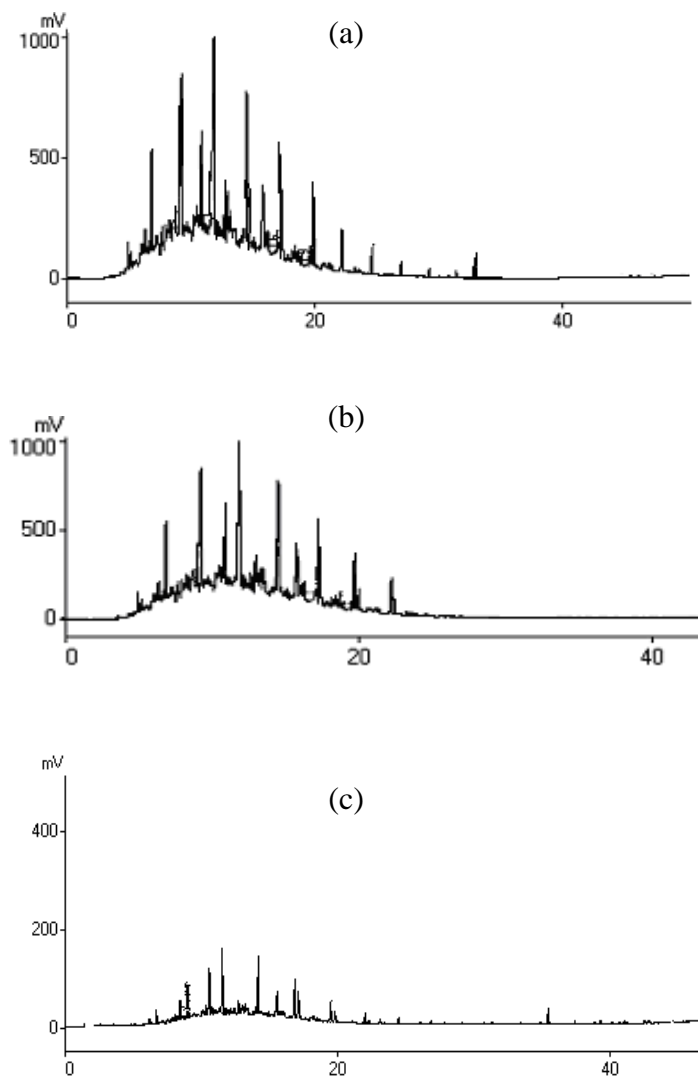


Figura 11. Cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos de amostras de solo da Estação Antártica Comandante Ferraz, na área 1 (a), área 2 (b) e área 3 (c).

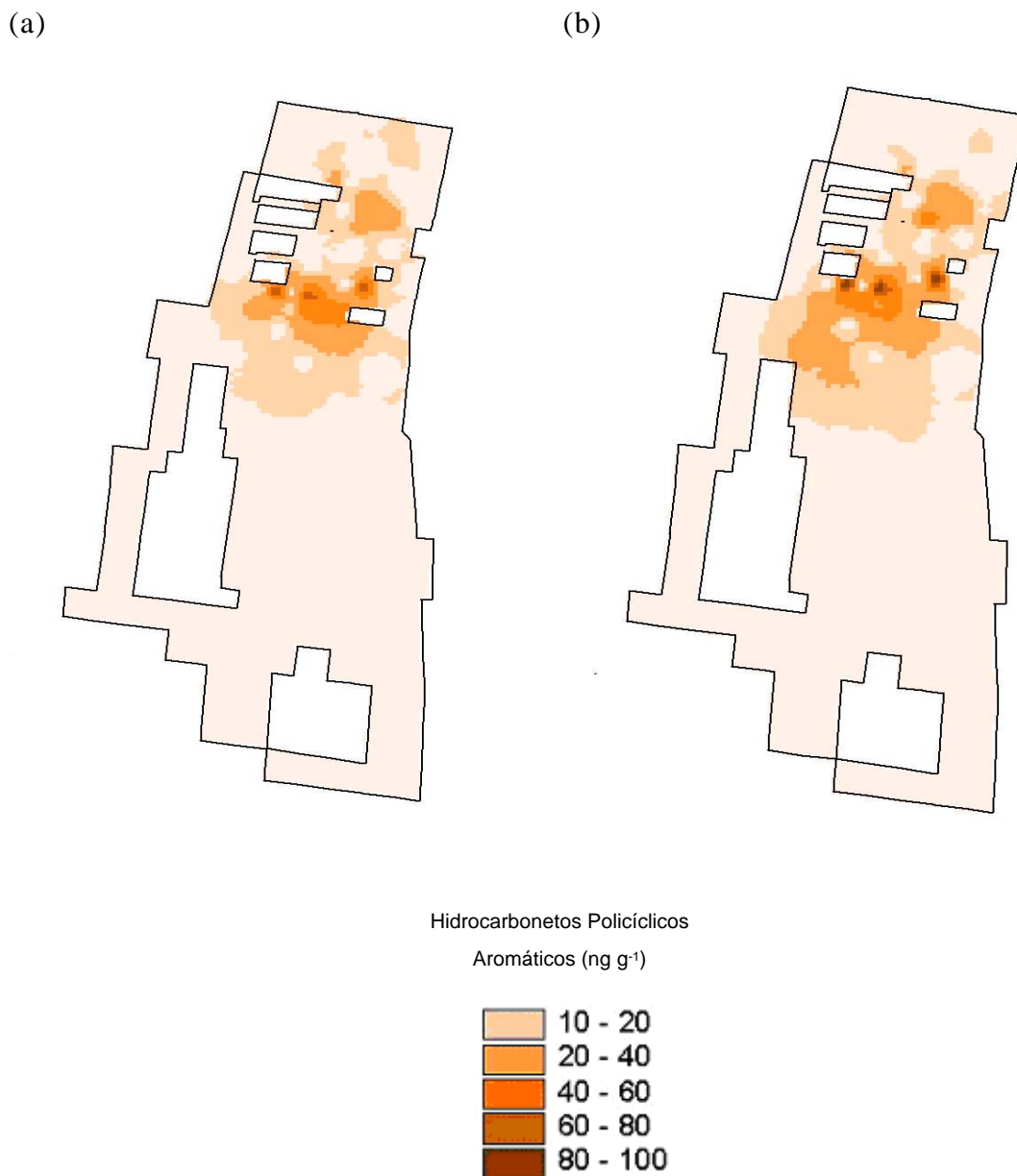


Figura 12. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais das amostras na área da Estação Antártica Comandante Ferraz, nas profundidades de 0-10 cm (a) e 10-20 cm (b).

Assim, pode-se afirmar que as atividades antrópicas na EACF vêm contribuindo para a introdução desses poluentes no ambiente antártico local. Essa contaminação dos solos e sedimentos pode vir a afetar as comunidades de organismos existentes na área, cuja extensão ainda é desconhecida.

Foi verificada escassa cobertura de líquens na área do entorno da estação EACF, que pode ser consequência da maior sensibilidade deste organismo à poluição atmosférica e aos distúrbios mecânicos (FRANCELINO, 2004). A combinação de distúrbios mecânicos e contaminação com petróleo nessa área pode conduzir a uma situação de difícil reversibilidade.

#### **4.6. Atividade microbiana**

No experimento 1, de curta duração, o comportamento da evolução de CO<sub>2</sub> foi basicamente igual para as duas profundidades (0-10 e 10-20 cm), com exceção das amostras EACF 214 e EACF 229. Em geral, a profundidade de 10-20 cm apresentou maiores valores de CO<sub>2</sub> evoluído em todas as áreas. Os valores variaram de 0,05 (µg g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>) a 35 (µg g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>) depois de 48 horas de incubação, com os maiores valores ocorrendo nas amostras coletadas na área 1 (EACF 85 e EACF 97) (Figura 13).

Na área 1, com exceção da amostra EACF 97, o comportamento do CO<sub>2</sub> evoluído ao longo do tempo foi de forma linear (Figura 13), indicando a possibilidade de obtenção de valores de degradação superiores ao encontrado no período de tempo observado. Segundo LEITA et al. (2003), a atividade microbiana pode ser maior em solos contaminados com hidrocarbonetos, como consequência do maior consumo de energia dos microrganismos para garantir a sua sobrevivência. Nesta área, as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo foram superiores às demais, por ser um ponto de maior manuseio do diesel. Provavelmente, essas fontes de hidrocarbonetos possam vir a influenciar a evolução de CO<sub>2</sub>, servindo como fonte de carbono e energia para os microrganismos, visto que em sua maioria as amostras apresentaram baixo ou quase nenhum conteúdo de COT.

Na área 2, representada pelas amostras EACF 147 e EACF 214, os valores de CO<sub>2</sub> evoluído foram menores em relação à área 1. O comportamento do CO<sub>2</sub> evoluído foi diferenciado nas duas profundidades, principalmente para a amostra EACF 214, na qual se observaram valores de CO<sub>2</sub> evoluído bem maiores em subsuperfície.

Na área 3, representada pelas amostras EACF 220 e EACF 229, a maior produção de CO<sub>2</sub> acumulada foi na profundidade de 10-20 cm. Na amostra

EACF 229, que se encontra mais distante da EACF, o CO<sub>2</sub> evoluído reduziu drasticamente nas duas profundidades. Esse comportamento pode estar relacionado ao baixo conteúdo de carbono e nitrogênio orgânico. Outro fator que pode estar inibindo a atividade biológica é a recalcitrância do material orgânico presente no solo, visto que essas amostras apresentam altos teores de P, K, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, os quais não são, portanto, limitantes no processo.

O CO<sub>2</sub> evoluído indica a labilidade do material orgânico presente no solo. As maiores concentrações de CO<sub>2</sub> evoluído expresso por carbono orgânico total foram nas amostras EACF 85, EACF 97 e EACF 220 (Figura 14), indicando que nestes pontos ocorre maior labilidade do material orgânico presente nos solos. O material orgânico presente nesses solos possui menor relação C:N e, portanto, é mais fácil de ser degradado pelos microrganismos, independentemente do teor de COT dos solos.

Partindo do pressuposto de que, quanto maior o teor de matéria orgânica no solo, maior será a atividade microbiana (SIVIERO et al., 2001), nas amostras EACF 85, EACF 97 e EACF 147 esse comportamento foi inverso. Isso provavelmente tenha ocorrido por se tratar de solos e sedimentos contaminados com petróleo, e esses poluentes podem inibir a atividade deles. No entanto, alguns poluentes presentes em sistemas naturais podem não estar disponíveis para a degradação microbiana, em decorrência da sua associação com a matéria orgânica.

Para os hidrocarbonetos de petróleo, que são compostos hidrofóbicos, a biodegradação tende a aumentar se estes estiverem disponíveis em estado dissolvido, solubilizado ou emulsificado, já que dessa forma o transporte desses poluentes para as células microbianas será facilitado (SIVIERO, 2001).

No experimento 2, de maior duração, todas as amostras analisadas foram coletadas próximas dos tanques. A produção acumulada de CO<sub>2</sub> variou de 5 a 14 mg g<sup>-1</sup> (Figura 15) depois de 35 dias de incubação. Em todas as amostras a atividade microbiana foi mais expressiva em subsuperfície. Após os 15 dias de incubação, ocasião em que foi acrescentada sacarose aos solos, houve aumento da degradação. Esse resultado indica que não há inibição da atividade microbiana quando uma fonte de carbono é disponibilizada aos microrganismos.

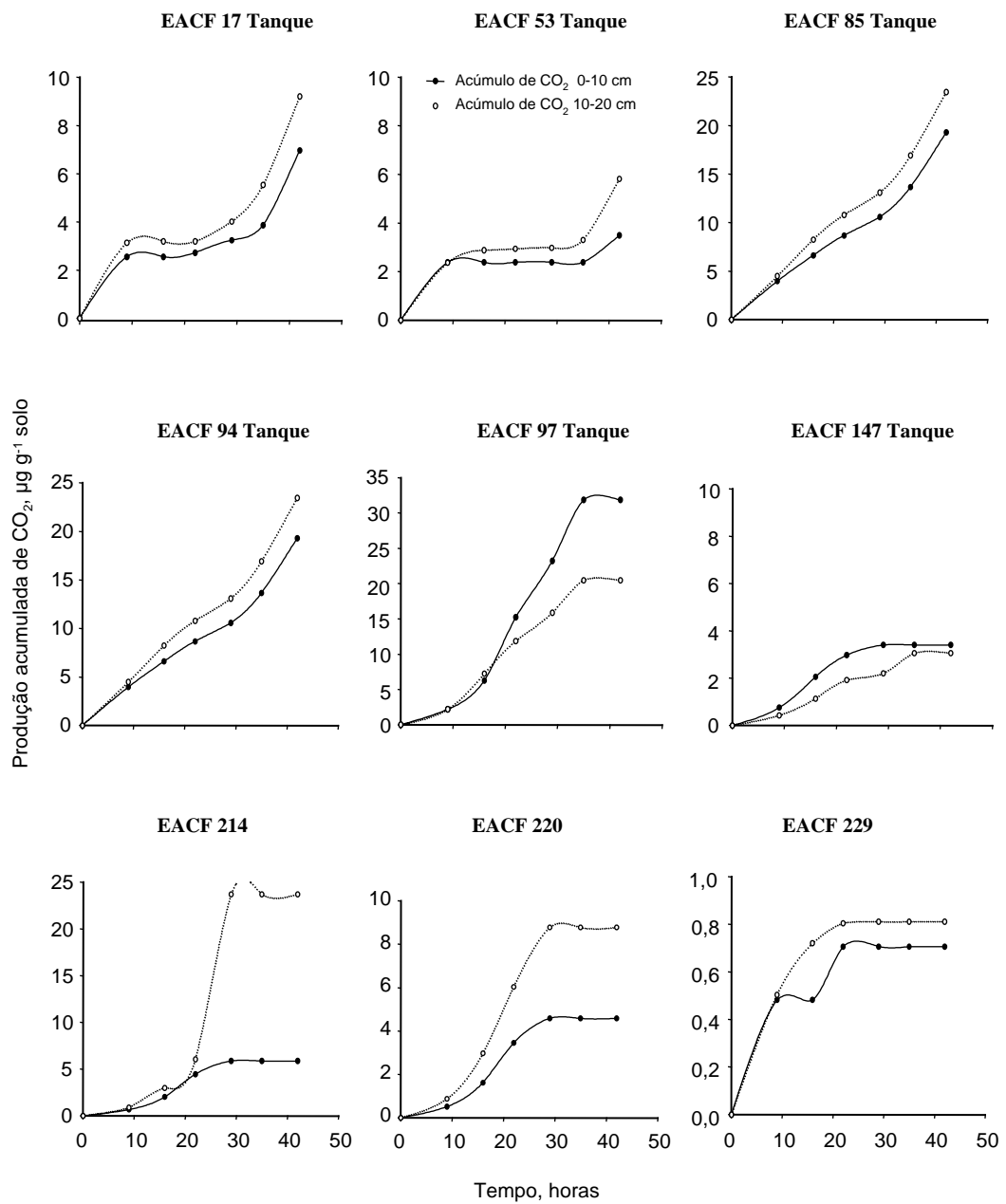


Figura 13. Quantidade acumulada de CO<sub>2</sub> evoluído das amostras de solos da Estação Antártica Comandante Ferraz, nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm.

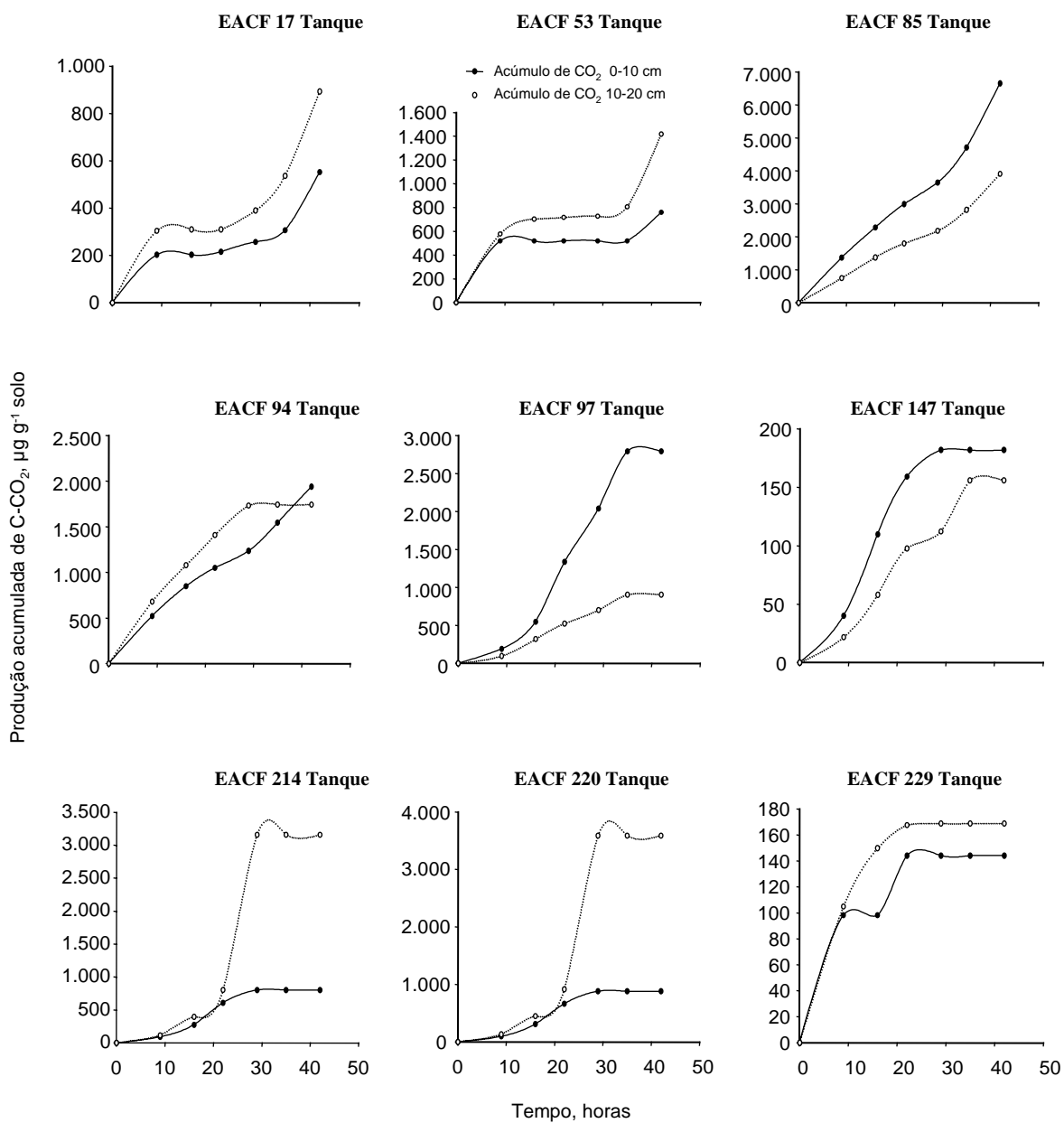


Figura 14. Quantidade acumulada de C-CO<sub>2</sub> evoluído padronizada por unidade de carbono orgânico das amostras de solos da Estação Antártica Comandante Ferraz, nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm.

ALBUQUERQUE et al. (2004) também observaram que amostras coletadas próximas aos tanques de combustível da EACF apresentaram maior evolução de CO<sub>2</sub> em relação às coletadas distante, quando sacarose foi adicionada.

As amostras utilizadas neste experimento correspondem à área 1, a qual apresenta maior teor de hidrocarbonetos. A presença desses poluentes pode ter influenciado a taxa de CO<sub>2</sub> evoluído, servindo como fonte de carbono e energia, visto que esses solos, em sua maioria, possuem valores muito baixos de matéria orgânica. DIAS-JÚNIOR (1998) relata que a contaminação pode ter efeitos negativos, positivos ou não influenciar a respiração do solo.

#### **4.7. Integração dos resultados**

No Quadro 26 estão apresentados os coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os diferentes parâmetros estudados.

Os teores de hidrocarbonetos aromáticos não se correlacionaram com nenhuma variável medida. Esse resultado pode estar relacionado com a baixa solubilidade e pouca persistência no solo ou com o número restrito de amostras utilizadas. Portanto, a forma como esses compostos interagem com argilominerais, matéria orgânica, nutriente e microrganismo no solo é bastante complexa, podendo não apresentar nenhuma relação direta. Os teores dos hidrocarbonetos alifáticos nos solos, que estão mais dispersos na área da EACF, correlacionaram-se positiva e negativamente com as frações granulométricas (areia grossa, areia fina e silte), a matéria orgânica e o nitrogênio, nas amostras em superfície. A acumulação desses poluentes pode estar relacionada com as frações granulométricas mais finas e a matéria orgânica, que têm maior capacidade de adsorção desses compostos.

As amostras utilizadas nos experimentos de respirometria não apresentaram correlação entre os valores de CO<sub>2</sub> evoluído e os teores de hidrocarbonetos de petróleo.

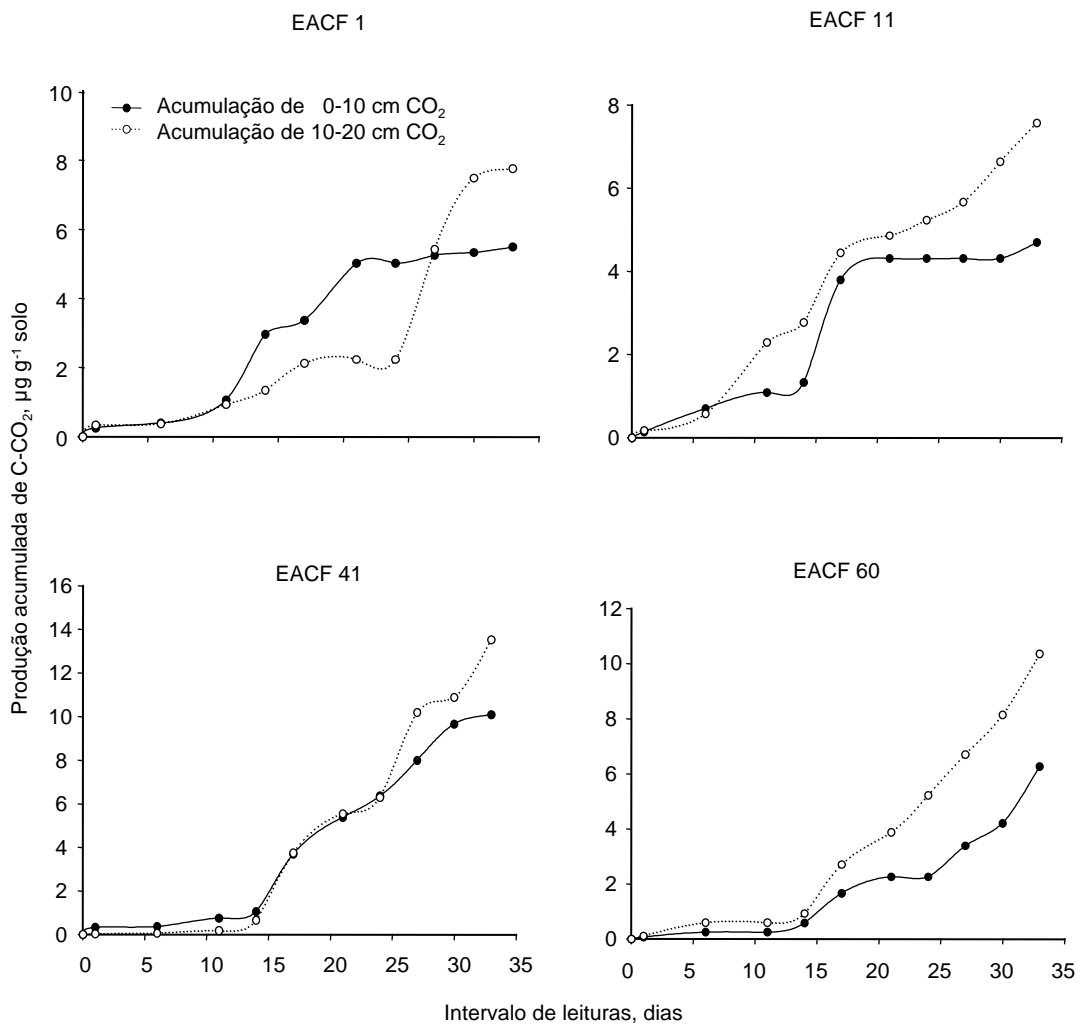


Figura 15. Quantidade acumulada de CO<sub>2</sub> evoluído (mg g<sup>-1</sup> de solo) dos solos e sedimentos do entorno da Estação Antártica Comandante Ferraz, nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm.

Quadro 26. Coeficiente de correlação de Pearson entre o teor de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e as frações granulométricas, nutrientes, carbono orgânico total, nitrogênio total e conteúdo de CO<sub>2</sub> evoluído, nos solos da área da EACF, nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm

	BTEX	Hidrocarbonetos Alifáticos
Profundidade de 0-10 cm		
Areia grossa	-0,1036 <sup>ns</sup>	-0,7567*
Areia fina	-0,0023 <sup>ns</sup>	0,7150*
Silte	-0,0132 <sup>ns</sup>	0,7620*
Argila	0,5023 <sup>ns</sup>	0,1099 <sup>ns</sup>
pH	0,2029 <sup>ns</sup>	0,1641 <sup>ns</sup>
P	0,0126 <sup>ns</sup>	-0,3319 <sup>ns</sup>
K	0,1139 <sup>ns</sup>	-0,3993 <sup>ns</sup>
Ca <sup>2+</sup>	-0,3087 <sup>ns</sup>	0,3355 <sup>ns</sup>
Mg <sup>2+</sup>	-0,0605 <sup>ns</sup>	-0,2999 <sup>ns</sup>
CO <sub>2</sub> -solo	0,1106 <sup>ns</sup>	-0,4002 <sup>ns</sup>
CO <sub>2</sub> -CO	0,0856 <sup>ns</sup>	-0,4683 <sup>ns</sup>
T	-0,1785 <sup>ns</sup>	0,4454 <sup>ns</sup>
t	-0,1756 <sup>ns</sup>	0,4571 <sup>ns</sup>
COT	0,5486 <sup>ns</sup>	0,7719*
NT	-0,2395 <sup>ns</sup>	0,7797*
Profundidade de 10-20 cm		
Areia grossa	0,2707 <sup>ns</sup>	-0,3291 <sup>ns</sup>
Areia fina	-0,2664 <sup>ns</sup>	0,4695 <sup>ns</sup>
Silte	-0,3521 <sup>ns</sup>	0,3844 <sup>ns</sup>
Argila	0,4978 <sup>ns</sup>	-0,3783 <sup>ns</sup>
pH	0,0301*	0,0434 <sup>ns</sup>
P	0,2535 <sup>ns</sup>	-0,5059 <sup>ns</sup>
K	0,0589 <sup>ns</sup>	-0,4683 <sup>ns</sup>
Ca <sup>2+</sup>	-0,3573 <sup>ns</sup>	0,6244*
Mg <sup>2+</sup>	0,5791 <sup>o</sup>	0,6906*
CO <sub>2</sub> -solo	0,0590 <sup>ns</sup>	-0,3045 <sup>ns</sup>
CO <sub>2</sub> -CO	0,0590 <sup>ns</sup>	-0,3045 <sup>ns</sup>
T	-0,1869 <sup>ns</sup>	0,7317*
t	-0,1799 <sup>ns</sup>	0,7394*
COT	-0,1261 <sup>ns</sup>	0,3060 <sup>ns</sup>
NT	0,1384 <sup>ns</sup>	0,2809 <sup>ns</sup>

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos levaram às seguintes conclusões e recomendações:

- ◆ O estudo permitiu identificar e mapear uma área de concentração de hidrocarbonetos aromáticos, policíclicos aromáticos e alifáticos totais na área da EACF, com padrões diferenciados de distribuição de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, com maior expressão superficial para tolueno; os demais hidrocarbonetos monoaromáticos estão mais concentrados em subsuperfície. Os hidrocarbonetos alifáticos que tiveram maior destaque foram o pentadecano, octadecano e pentacosano. Entre os policíclicos aromáticos, os compostos acenafteno, fluoranteno e criseno apresentaram maiores teores e área de dispersão.
- ◆ Os maiores teores dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais são encontrados próximos aos tanques de combustíveis.
- ◆ Os teores dos hidrocarbonetos alifáticos são considerados médios, e os dos policíclicos aromáticos são considerados baixos para padrões de contaminação encontrados na Antártica.
- ◆ Medidas mitigadoras para remediar as áreas contaminadas com petróleo na EACF podem ser tomadas, como o bombeamento de água de degelo em poços na área de entorno dos tanques.
- ◆ Deve haver mais cuidado operacional com o processo de transporte e distribuição dos combustíveis na EACF, a fim de evitar a ampliação da contaminação existente com compostos derivados de petróleo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AISLABIE, J.; BALKS, M.; ASTORI, N.; STEVENSON, G. & SYMONS, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils, Antarctica. *Chemosphere*, 39:2201-2207, 1999.
- AISLABIE, J. & McLEOD, R.F. Pootencial for biodegradation of hydrocarbons in soil from the Ross Dependy, Antarctica. *Appl. Microbiol Biotechnol*, 49:210-214, 1998.
- ALBUQUERQUE, A.M.; PELLIZARI, V.R.; SCHAEFER, C.E.G.R.; LUZ, A.P. & CORRÊA, D.M. Ecologia microbiana dos solos da antártica. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecosistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima*, 2004. 192p.
- ALBUQUERQUE FILHO, M.R.; SCHAEFER, C.E.; FRANCELINO, M.R. & SIMAS, F.N.B. Indicadores biogeoquímicos de metais pesados e elementos maiores em solos e coberturas vegetais na Península Antártica. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecosistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima*, 2004. 192p.
- ALVAREZ V., V.H. & DIAS, L.E. Algumas características físicas, químicas e de fertilidade de uma amostra de solo da Antártica. *R. Ceres*, 35:323-325, 1983.
- ARIGONY NETO, J.; BREMER, U.F. & SIMÕES, J.C. Variações nas frentes de gelo da Enseada Martel, Ilha Rei George, Antártica, entre 1956 e 2000. *Anais X SBSR. Foz do Iguaçu. INPE*. 2001. p.709-711.

- ATLAS, R.M. & BARTHA, R. Microbial ecology: fundaments and applications. Redwood City: Benjamin/Cummings Publishing, 1992.
- ATLAS, R.M. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. Mar. Poll. Bull., 31:178-182, 1995.
- BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. R. Ceres, 21:73-85, 1974.
- BRAUN, M.; RAUL, F. & SIMÕES, J.C.A. GIS- based glacier inventory for the Antarctic Peninsula and the South Shetland Islands- a first case study on King George Island Geo-Spatial Information Science Quarterly 2 (2000). Proceedings of the SCAR WG-GGI International GIS Workshop on Antarctic King George Island, 6/7 July, Whuan, China.2000. p.15-24.
- BRASIL. Leis. Coletânea de legislação e jurisprudência. São Paulo, v.21. p.195. 1998.
- BREMER, J.M. & MULVANEY, C.S. Nitrogen total. In: PAGE, A.L., ed. Methods of soil analysis. Madison: American Society of Agronomy. p.595-624. 1982.
- BÍCEGO, M.C.; WEBER, R.R. & ITO, R.G. Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty bay, King George Island, Antarctica. Mar. Poll. Bull., 32:549-553, 1996.
- BÍCEGO, M.C.; ZANARDI, E.; ITO, R.G. & WEBER, R.R. Hydrocarbons in surface sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Pesquisa Antártica Brasileira, 3:15-21, 1998.
- BOULOUBASSI, I. & SALIOT. A.Ocean. Acta, 16:145, 1993.
- BROMBERG, S. Distribuição de anelídeos poliquetas na zona costeira rasa da enseada Martel, Baía do Almirantado (Ilha Rei George). São Paulo, Universidade de São Paulo, 1999. 277p. (Tese de Mestrado)
- CLARK, R.B. & FINLEY, J.S. Ocorrence and impact of petroleum on Arctic enviroments. In: REY, L., ed. The arctic ocean- the hydrografic enviroments and the fate of pollutants. New York: Jonh Wiley, 1982. p.295-314.
- CRIPPS, G.C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. Antarc. Sci., 1:307-312, 1989.
- CRIPPS, G.C. & PRIDDLE, J. Hydrocarbons in the Antarctic marine environment. Antarctic Sci., 3:233-250, 1991.

- CRIPPS, C.G. The extent of hydrocarbon contamination in the marine environment from a research station in the Antarctic. *Mar. Poll. Bull.*, 25:288-292, 1992a.
- CRIPPS, G.C. The extent of hydrocarbon contamination in the marine environment from a research station in the Antarctic. *Mar. Poll. Bull.*, 25:288-292, 1992b.
- CRIPPS, G.C. & SHEARS, J. The fate in marine environment of amino diesel fuel spill from an antarctic research station. *Environ. Monit. And Asses*, 46:221-232, 1997.
- DRAGGAN, S. & WILKNISS, P. An Operating philosophy for the US Antarctic program. *Mar. Poll. Bull.*, 25:250-252, 1992.
- DIAS-JÚNIOR, H.E.; MORREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. & SILVA, R. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solo contaminado por rejeitos de industria de zinco. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:631-640, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPS, 1997. 212p.
- FRANCELINO, F.R. Geoprocessamento aplicado ao monitoramento ambiental da Antártica Marítima: Solos, geomorfologia e cobertura vegetal da Península Keller. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2004. 102p (Tese de Doutorado)
- GAYLARDE, C.C.; BENTO, F.M. & KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. *R. Microbiol.*, 30:1-10, 1999.
- GUIGUER, N. Poluição das águas subterrâneas e do solo causado por vazamentos em postos de abastecimentos. *Waterloo Hydrogeologic*, 244-246, 1996.
- GOLDSWORTHY, P.M.; CANNING, E.A. & RIDDLE, M.J. Soil and water contamination in the Larsemann Hills, East Antarctica. *Polar Record*, 39:319-337, 2003.
- GORE, D.B.; REVILL, A.T. & GUILLE, D. Petroleum hydrocarbons ten years after spillage at a helipad in Bunger hills, East Antarctica. *Antarctic Sci.*, 11:427-429, 1999.
- GREEN, G.; SKERRATT, J.H.; LEEMING, R. & NICHOLS, D. Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algae and sediments near Davis Station in Eastern Antarctica: a regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment. *Mar. Poll. Bull.*, 25:293-303, 1992.

- GREEN, G. & NICHOLS, P.D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants. *Antarctic Sci.*, 7:137-144, 1995.
- HARRIS, C.M. & MCGILLIVARY, P.A. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Envir. Sci. Technol.*, 13:1225-1229, 1979.
- KARENTZ, D. Ozone depletion and UV-B radiation in the Antarctic- limitations to ecological assessment. *Mar. Poll. Bull.*, 25:231-232, 1992.
- KENNICUT, M.C., SWEET, S.T.; FRASER, W.R.; STOCKTON, W.L. & CULVER, M. The grounding of the Bahia Paraiso. Arthur Harbor, Antarctica- 1. Distribution and fate of oil spilled related hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 25:509-518, 1991.
- KENNICUTT, M.C.; McDONALD, T.J.; DENOUX, G.J. & McDONALD, S.J. Hydrocarbon contamination on the Antarctic península: I-Arthur harbor subtidal sediments. *Mar. Poll. Bull.*, 24:499-516, 1992a.
- KENNICUTT II, M.C.; McDONALD, T.J.; DENOUX, G.J. & McDONALD, S.J. Hydrocarbons contamination on the Antarctic peninsula – I. Arthur harbor-subtidal sediments. *Mar. Poll. Bull.*, 24:499-506, 1992.
- KENNICUTT, M.C. & SWEET, S.T. Hydrocarbon contamination on the Antarctic peninsula: III. the Bahia Paraiso – two years after the spill. *Mar. Poll. Bull.*, 25:303-306, 1992.
- LAW, R.J. & BISCAYA, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Mar. Poll. Bull.*, 29:235-241, 1994.
- LEITA, L.; NOBILI, M.; MUHLBACHAVA, G.; MONDINI, C.; MACHIOL, L. & ZERBI, G. Bioavailability and effects of heavy metals on soil microbial biomass during laboratory incubation. *Biol. Fert. Soil*, 19:103-108.1995.
- LUZIO, W.; CARRASCO, A. & TORRES, TERESA. Datos químicos de muestras de la islã Rey Jorge, islãs Shetland Del Sur. *Ser. Cient. INACH.*, 36:147-150, 1987.
- MARTINS, C.C. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Bahia do almirantado, Península Antártica. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2001. 116p. (Tese de Mestrado)
- MARTINS, C.C. & BÍCEGO, M.C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Antarctic Sci.*, 16:117-122, 2004.

- MAZZERA, D.; HAYES, T.; LOWENTHAL, D. & ZIELINSKA, B. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil at McMurdo Station, Antarctica. *Sci. Total Environ.*, 299:65-67, 1999.
- MATTNEY COLE, G. *Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites*. Lewis Publishers. 1994. 360p.
- MELO, I.S. & AZEVEDO, J.L. *Microbiologia Ambiental*. Embrapa, 1999. p.307-334.
- McDONALD, S.J.; KENNICUTT, M.C. & BROOKS, J.M. Evidence of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure in fish from the Antarctic peninsula. *Mar. Poll. Bull.*, 25:313-317, 1992.
- MERCER, J.W. & COHEB, M.A. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. *Journal of contamin. Hydrology*, 6:107-163, 1990.
- MICHEL, J. Adverse effects from oil. [http:// www.darcw.noaa.gov/iad\\_apd.pdf](http://www.darcw.noaa.gov/iad_apd.pdf) (10 de maio de 2004)
- NEFF, J.M. *Petroleum and hydrocarbon in the aquatic environment sources, fates and biological effects*. London, Applied science, 1979. 262p.
- NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R. & BÍCEGO, M.C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéias, SP, Brasil. *Marine Pollution Bulletin.*, 2001. Não publicado
- OLIVEIRA, M.M. & FERREIRA, L.J.P.C. Proposta de uma metodologia para a definição de áreas de infiltração máxima. *R. Rec. Híd.*, 23:63-74, 2002.
- PENNER, G.C. Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detector de fotoionização. Escola de Engenharia de São Paulo, Universidade de São Paulo 2000, 109p. (Tese de Mestrado)
- RISEBROUGH, R.W. Chemical change in Antarctica- significance? – a perspective. *Mar. Poll. Bull.*, 25:227-230, 1992.
- SANTOS, I.R.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SILVA-FILHO, E.V.; ALBUQUERQUE, M.A. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. Contaminantes antrópicos em Ecossistemas Antárticos: Estado- de- arte. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecossistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima*, 2004. 192p.
- SAUCK, W.A. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sands sediments. *J. APPLIED Geoph.*, 44:151-165, 2000.

- SEABRA, P.N. Uso da biorremediação em área impactada pela indústria de petróleo. In: WORKSHOP SOBRE BIORREMEDIAÇÃO. 2., Campinas, 2001. Embrapa. Campinas, 2001.
- SERRANO, E. & LOPEZ-MARTINEZ, J. Rock glaciers in the South Stetland Islands, Western Antarctica. *Geomorphol.*, 35:145-162, 2000.
- SCHAEFER, C.E.; ALBUQUERQUE FILHO, M.R.; FRANCELINO, M.R. & SIMAS, F.N.B. Indicadores biogeoquímicos de metais pesados e elementos maiores em solos e coberturas vegetais na Península Antártica. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecosistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima*, 2004. 192p.
- SIMPSON, R.D.; SMITH, S.D.A. & POPLE, A.R. The effect of a spillage of diesel fuel on a rocky shore in the Sub-Antarctic region (Macquarie Islands). *Mar. Poll. Bull.*, 31:367-371, 1995.
- SIVIERO, A.R.; CORAUCCIFILHO, B.; NASCIMENTO, P.M.; SILVA, V.C.; CERQUEIRA, R.S.; TEIXEIRA, P.C. & VENDEMIATTI, J.A.D.S. Biodegradação de óleo diesel através do ensaio respirométrico. Embrapa, 2001, p.193-198.
- SLOAN, N.A. Oil Impacts on cold-water marine resources: a review relevant to Parks Canada's evolving marine mandate. [http://parkscanada.pch.gc.ca/library/DownloadDocuments/DocumentsArchive/occasional\\_paper11\\_e.PDF](http://parkscanada.pch.gc.ca/library/DownloadDocuments/DocumentsArchive/occasional_paper11_e.PDF) (10 de maio).
- SPIES, R.B.; RICE, S.D.; WOLFE, D.A. & WRIGHT, B.A. The effects of the Exxon Valdez oil spill on Alaskan coastal environment. In: EXXON VALDEZ Proceedings of the Exxon Valdez oil spill symposium. Bethesda: American Fisheries Society Symposium, 1996. v.18, p.1-16.
- STARK, S.C. & McIVOR. Assesment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocabons at Atlas Cove Station, Heard Island. *Polar Record*, 39:397-414, 2003.
- STRICKLAND, R.M. The Pacific northwest coast: fossil fuel frontier. *Environ. J.*, 6:25-77, 1990.
- SUCHANEK, T.H. Oil impacts on marine invertebrate populations and communities. *Am. Zoolog.*, 33:510-523, 1993.
- UNEP (United Enviroment Programme). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies. 1991. 97p.

- VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, G.D.; NEILL, G.P. & BAVOR Jr., J.H. Identification of natural, anthrogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.*, 112:203-219, 1992.
- WAKEHAN, S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in black Sea sediments. *Mar. Chem.*, 53:187-205, 1996.
- ZANARDI, E.Y.; KHAN, A.R. & TRAN, K. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in São Sebastião, S.P, Brasil. *Marine Pollution Bulletin.*, 38:261-267, 1999.
- YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:1467-1476, 1988.
- YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O. & WARKENTIN, B.P. Principles of contaminant transport in soil. *Developments in Geotechnical Engineering*. Holanda. Elsevier Sci. Publishers. 327:28-(3), 1992.
- YU, Y.; WADE, T.L.; FANG, J.; McDOMALD, S. & BROOKS, J.M. Gás chromatographic-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons metabolites in antarctic fish (*Notothenia gibberifrons*) injected with diesel fuel artic. *Arch. Environ. Contam. Tpxicol.*, 29:214-246, 1995.

## **APÊNDICE**

## APÊNDICE

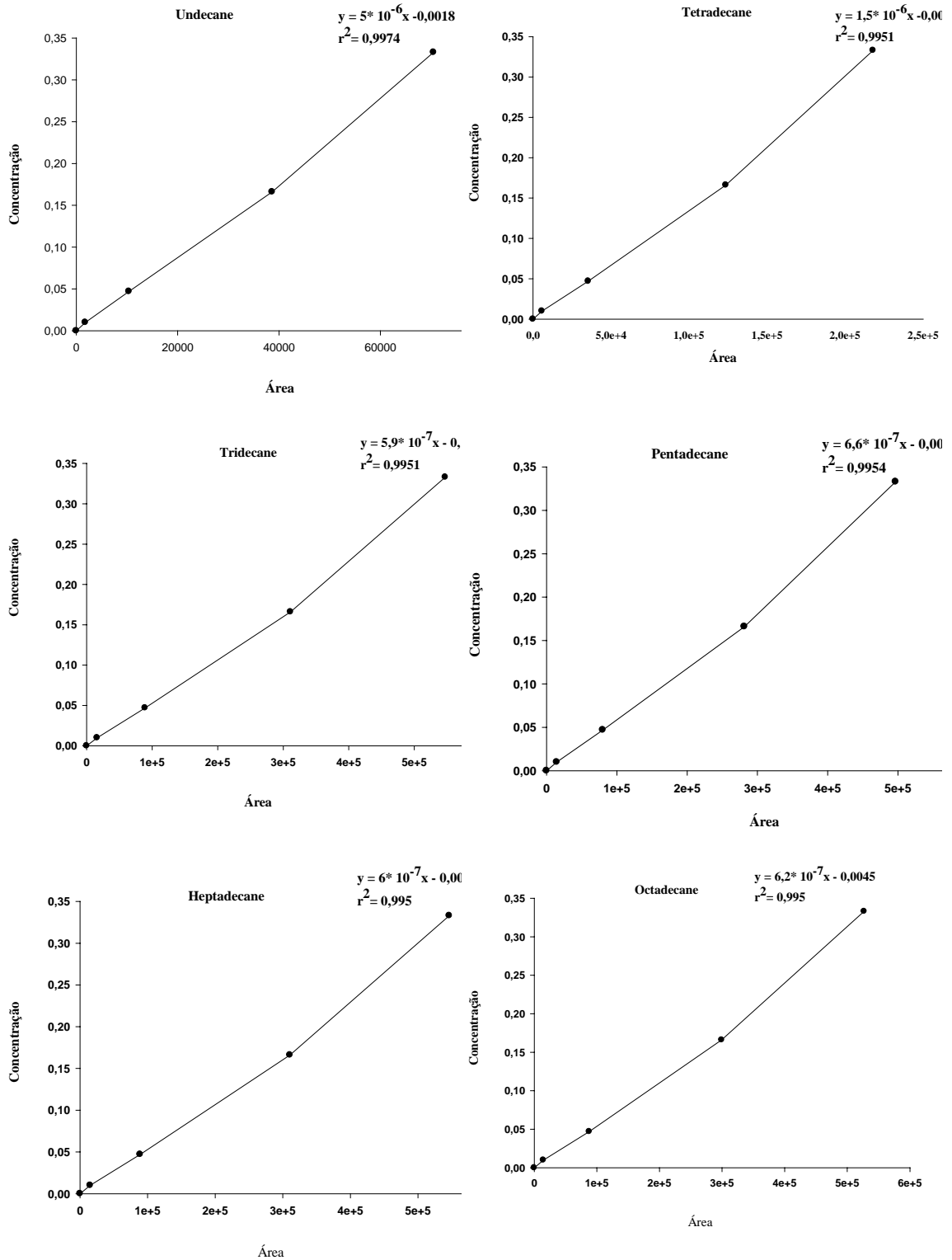


Figura 1A. Curva de calibração dos hidrocarbonetos alifáticos, em  $\mu\text{g } \mu\text{L}^{-1}$ .

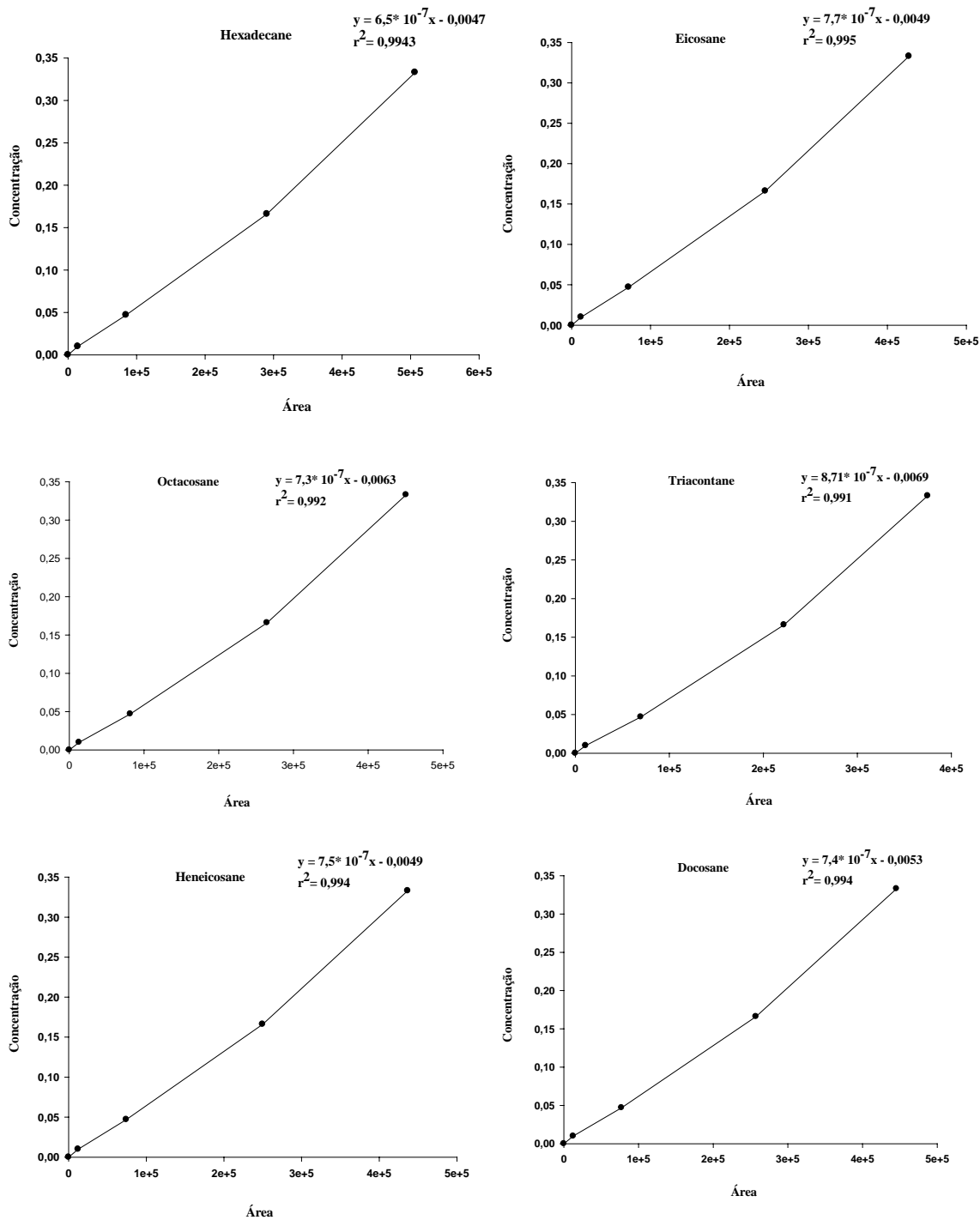


Figura 2A. Curva de calibração dos hidrocarbonetos alifáticos, em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

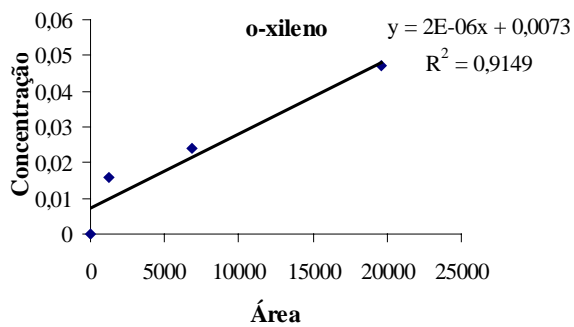
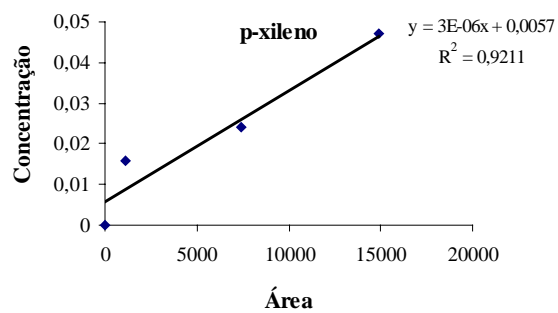
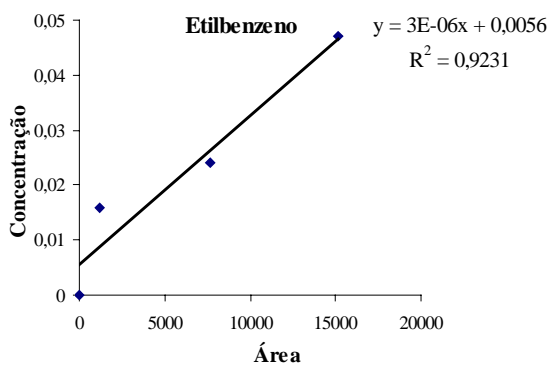
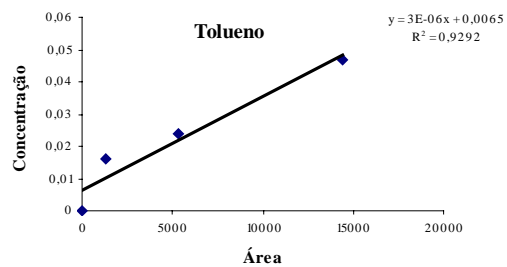
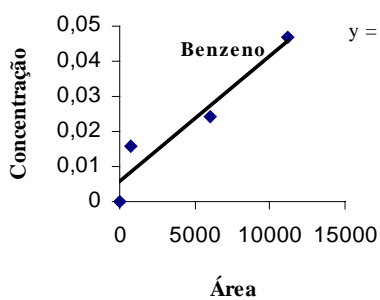


Figura 3A. Curva de calibração dos hidrocarbonetos aromáticos, em  $\mu\text{g } \mu\text{L}^{-1}$ .

### Padrões utilizados para os Hidrocarbonetos Aromáticos

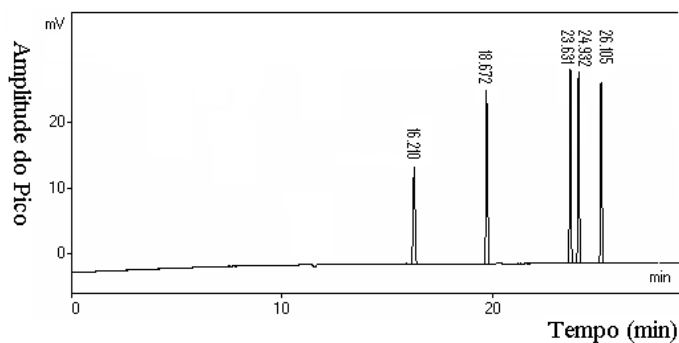
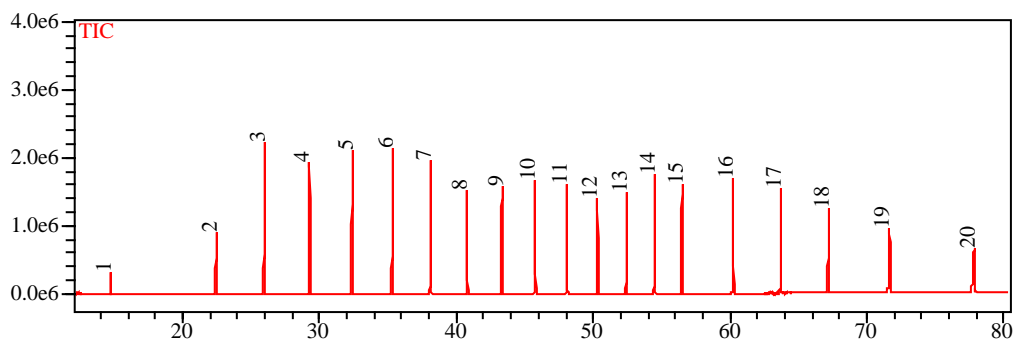


Figura 4A. Cromatograma dos padrões de hidrocarbonetos aromáticos.

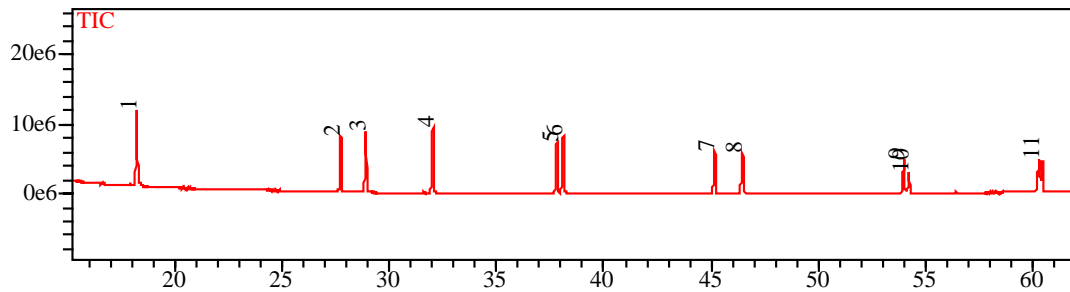
### Padrões utilizados para os Hidrocarbonetos Alifáticos



- |                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| 01 – Undecano    | 11 - Docosano         |
| 02 – Tetradecano | 12 - Tricosano        |
| 03 – Tridecano   | 13 - Tetracosano      |
| 04 – Pentadecano | 14 - Pentacosano      |
| 05 – Hexadecano  | 15 - Hexacosano       |
| 06 – Heptadecano | 16 - Octacosano       |
| 07 – Octadecano  | 17 - Triacontano      |
| 08 – Nonadecano  | 18 - Dotriacontano    |
| 09 - Eicosano    | 19 - Tetratriacontano |
| 10 - Heneicosano | 20 - Hexatriacontano  |

Figura 5A. Cromatograma dos padrões de hidrocarbonetos alifáticos.

## Padrões utilizados para os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

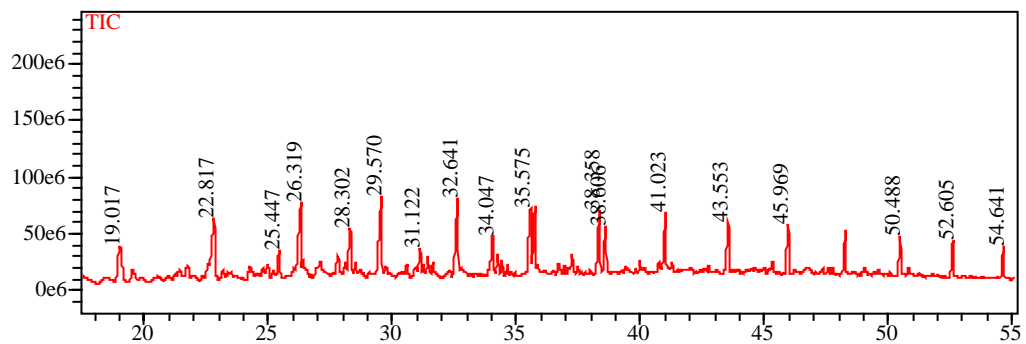


- |                 |                            |
|-----------------|----------------------------|
| 1- Naftaleno    | 7 - Fluoranteno            |
| 2- Acenaftaleno | 8 - Criseno                |
| 3- Acenafteno   | 9 - Diben (a,h)            |
| 4- Fluoreno     | 10 - Benzo (b) fluoranteno |
| 5- Antraceno    | 11 - Benzo (a) pireno      |
| 6- Pireno       |                            |

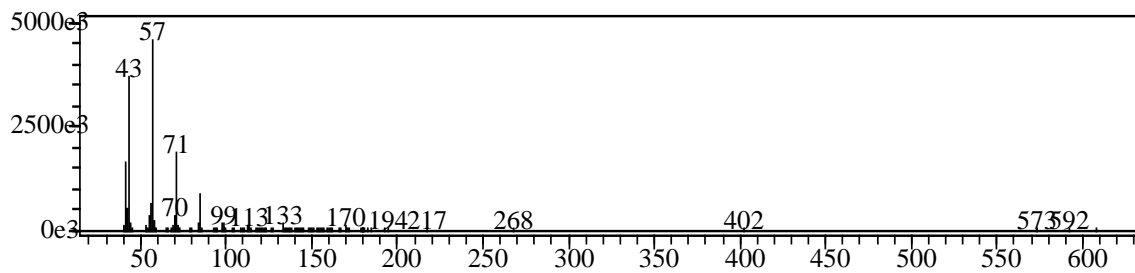
Figura 6A. Cromatograma dos padrões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

## Cromatograma dos Hidrocarbonetos Alifáticos

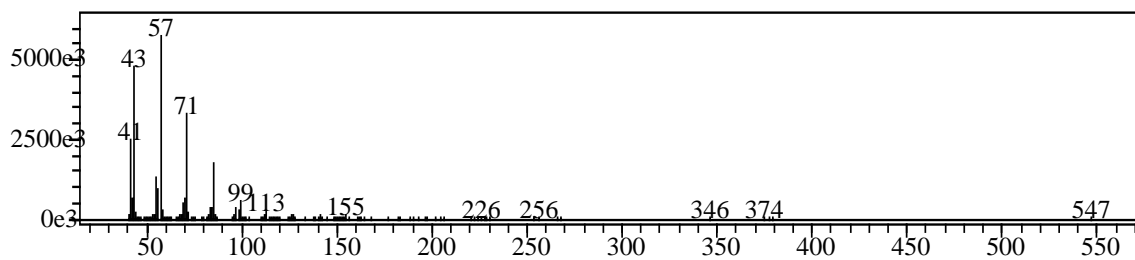
Amostra de óleo diesel utilizado na EACF



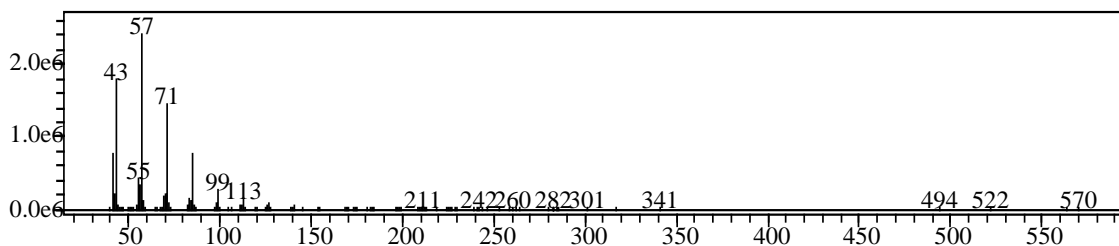
Tempo de Retenção: 19.107



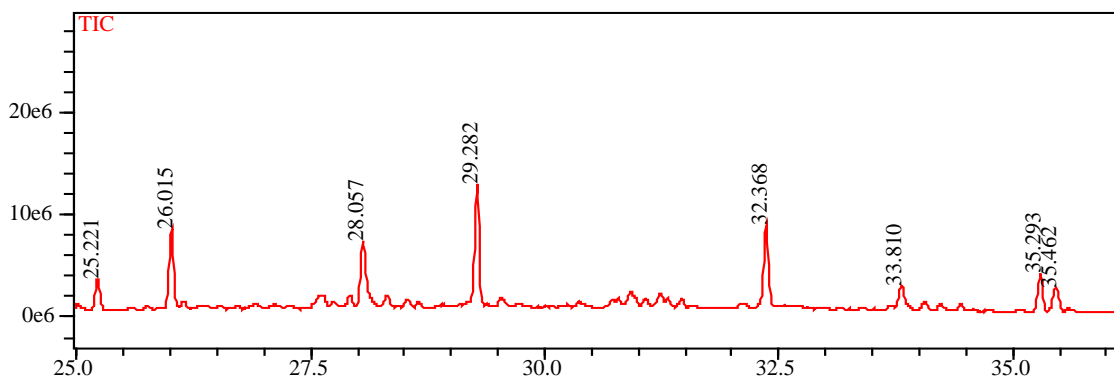
Tempo de Retenção: 32.641



Tempo de Retenção: 43.553

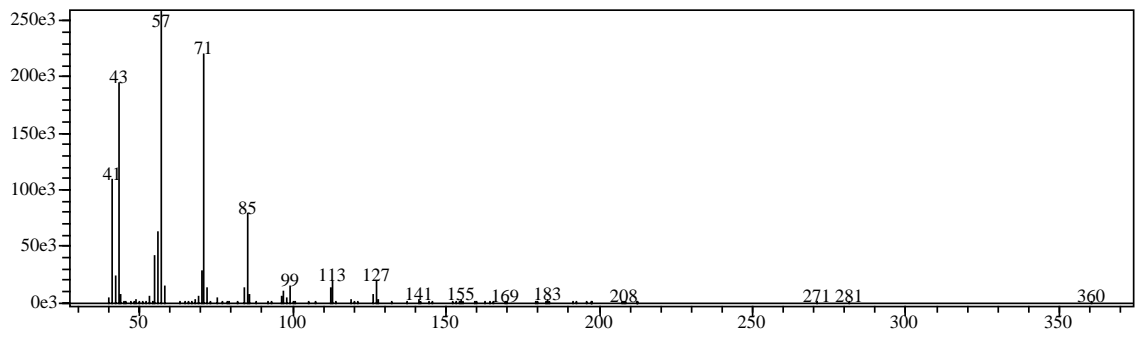


### Cromatograma da Amostra EACF 214

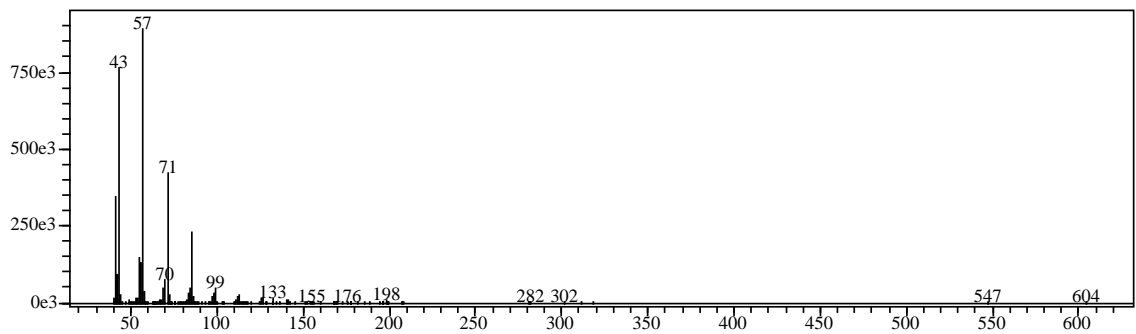


Tempo de Retenção: 25.221

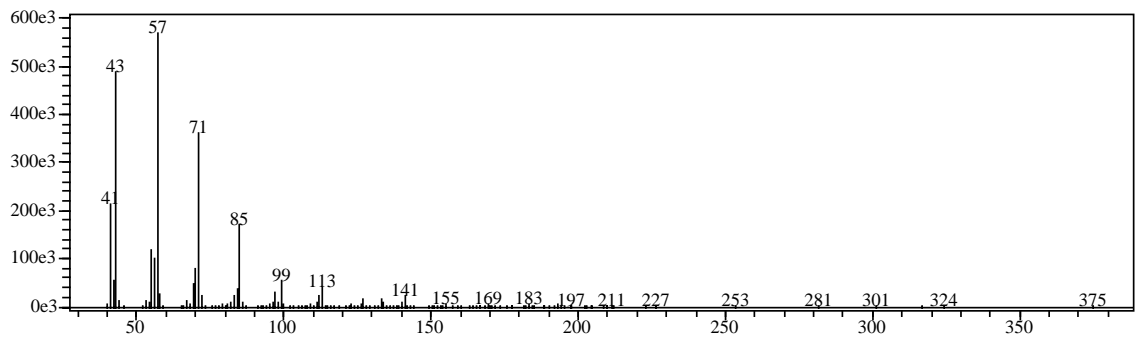
## Espectro de Massas



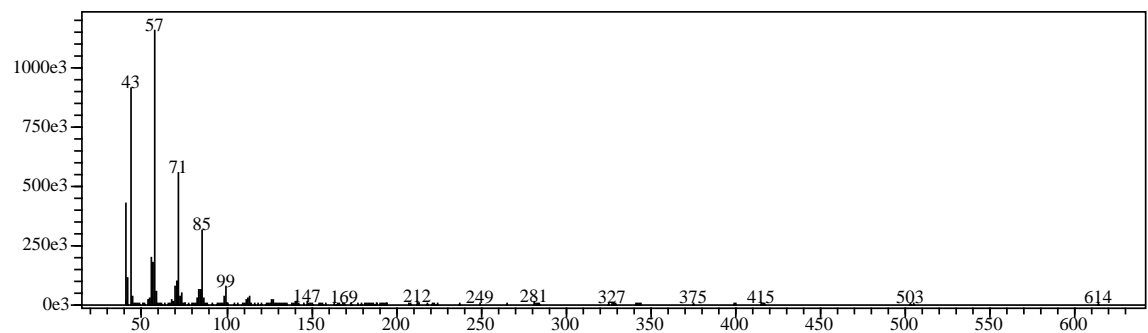
Tempo de Retenção: 26.015



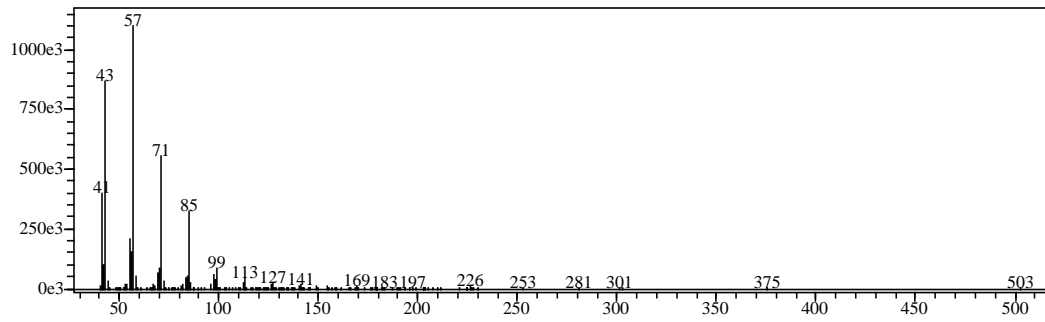
Tempo de Retenção: 28.057



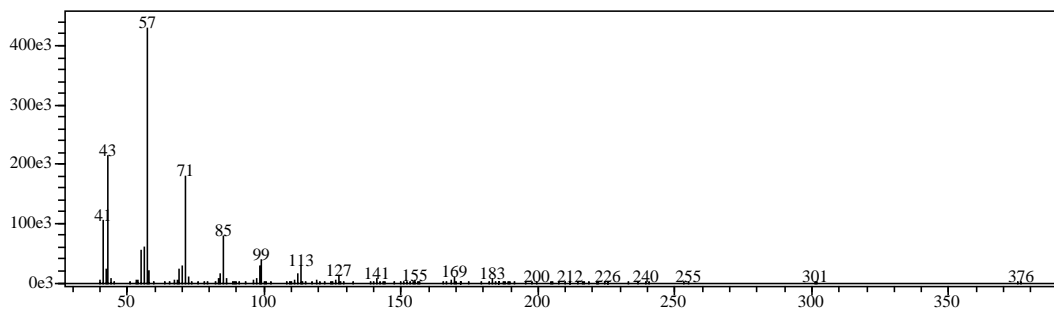
Tempo de Retenção: 29.282



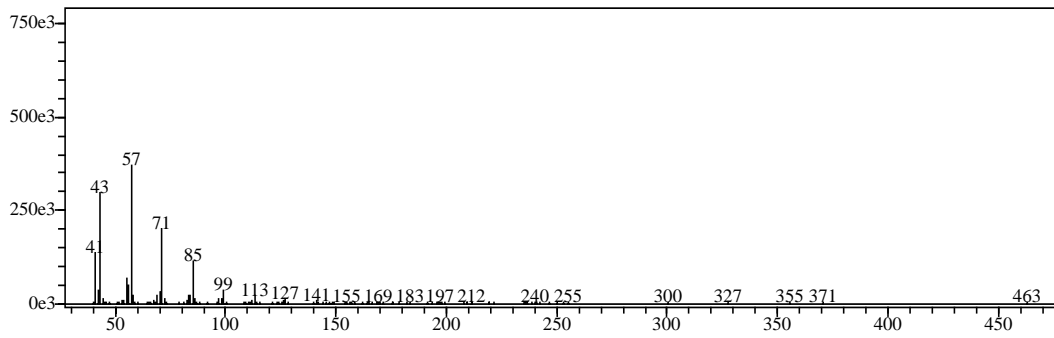
Tempo de Retenção: 32.368



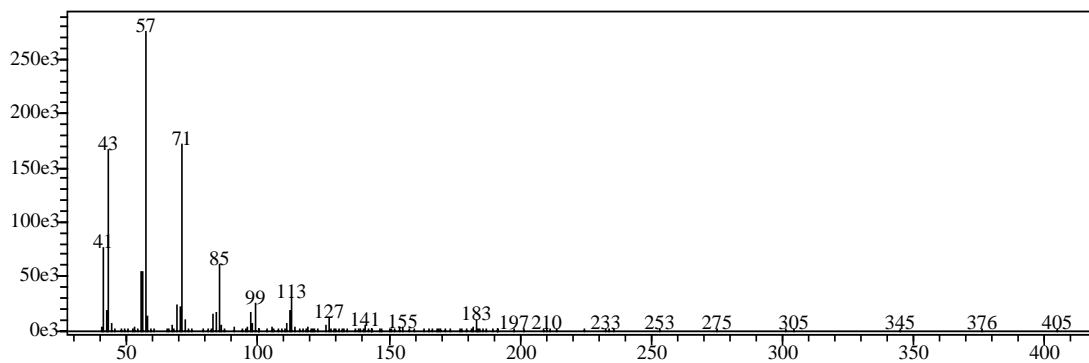
Tempo de Retenção: 33.810



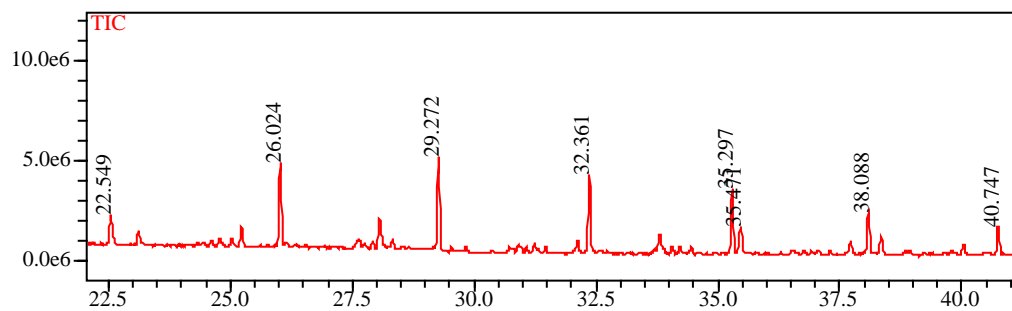
Tempo de Retenção: 35.393



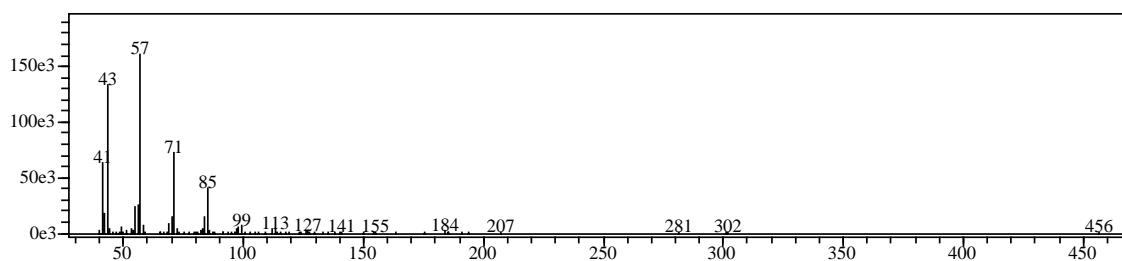
Tempo de Retenção: 35.462



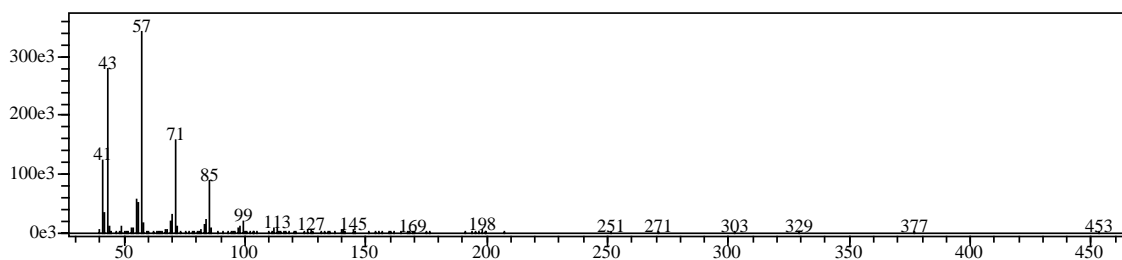
### Cromatograma da Amostra EACF 147



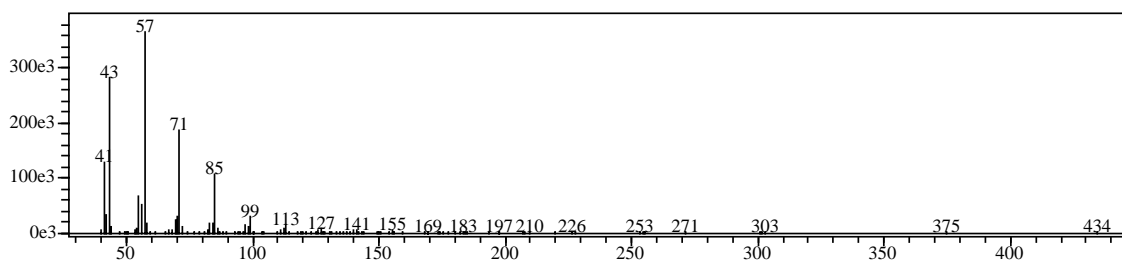
Tempo de Retenção: 22.549



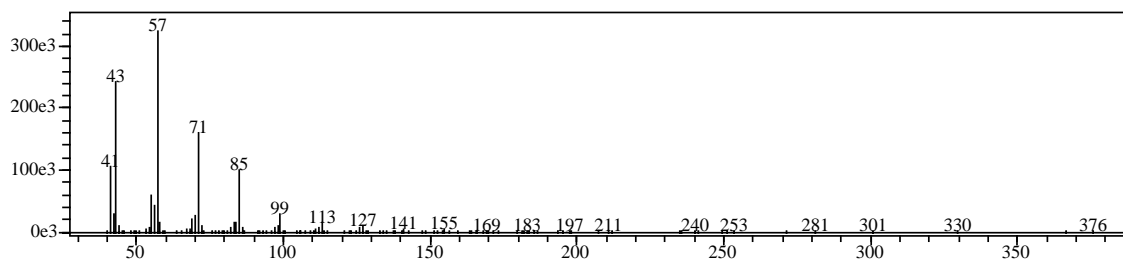
Tempo de Retenção: 26.047



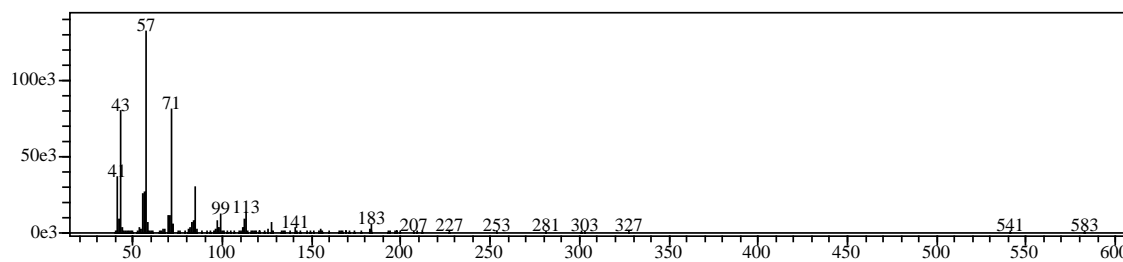
Tempo de Retenção: 32.361



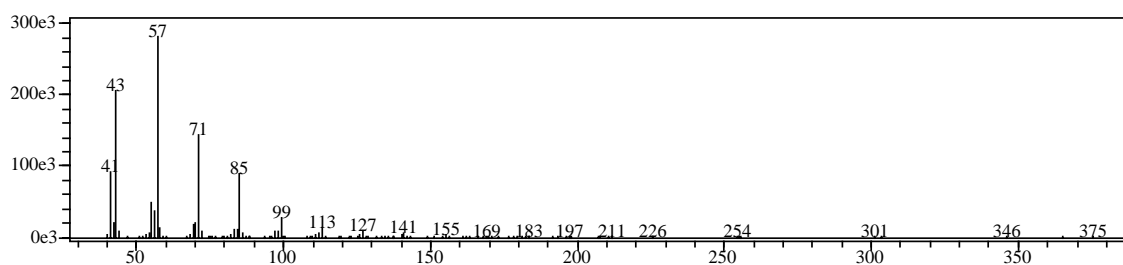
Tempo de Retenção: 35.297



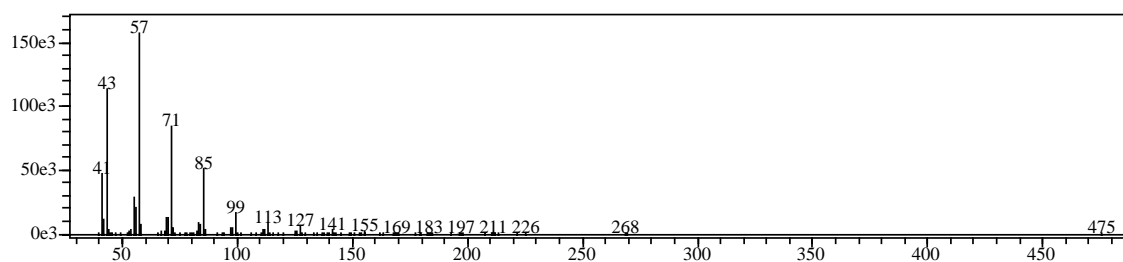
Tempo de Retenção: 35.471



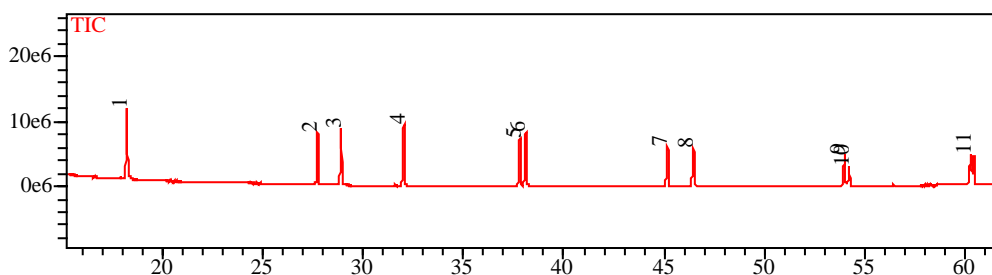
Tempo de Retenção: 38.088



Tempo de Retenção: 40.747



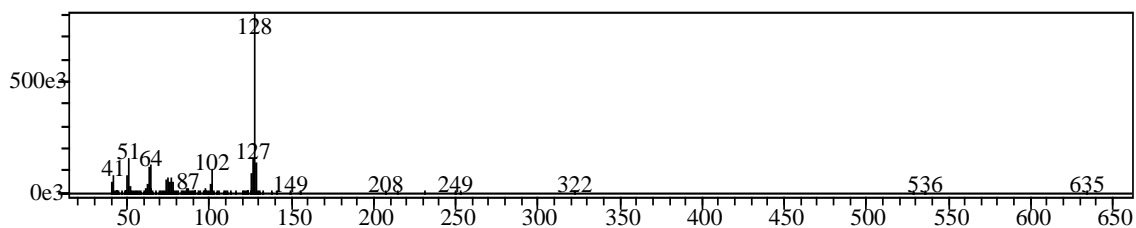
## Cromatograma dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos



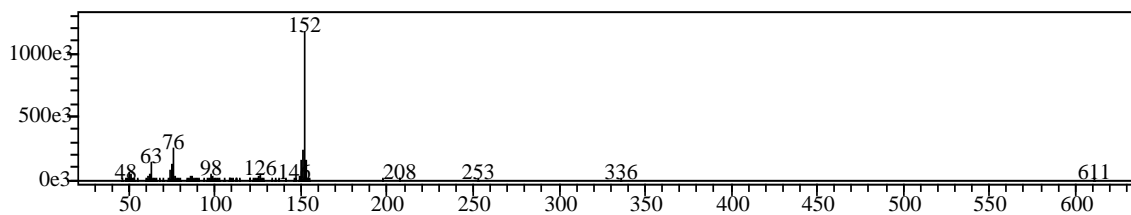
Compostos:

- 1 - Naftaleno
- 2- Acenaftaleno
- 3- Acenafteno
- 4- Fluoreno
- 5- Antraceno
- 6- Fluoranteno
- 7- Pireno
- 8- Criseno
- 9- Diben (a,h)
- 10- Benzo (b) fluoranteno
- 11- Benzo (a) pireno

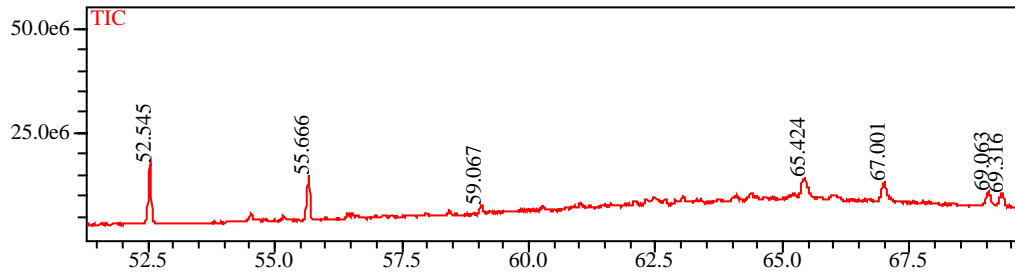
Tempo de Retenção: 18.219



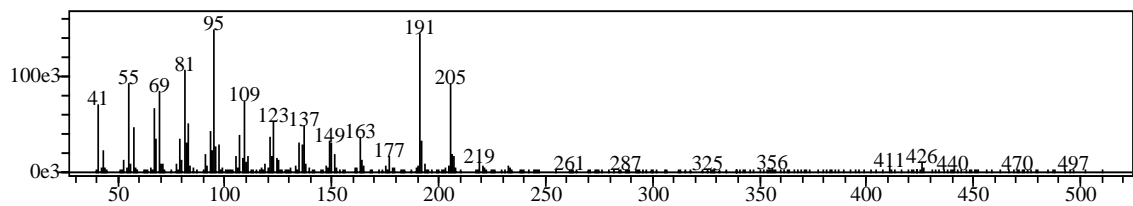
Tempo de Retenção: 27.734



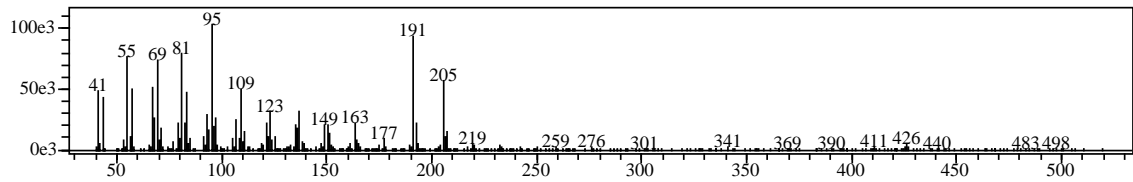
Amostra número EACF 21



Tempo de Retenção: 69.063 (Naftaleno)



Tempo de Retenção: 69.316 (Antraceno)



Tempo de Retenção: 67.001 (Fenantreno)

