



AVALIAÇÃO DA EROÇÃO UTILIZANDO n-ALCANOS COMO BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS

Carlos Eduardo Galoski¹; Angela Ethelis Jimenez Martinez²; Gilson Bauer Schultz³; Irani dos Santos⁴; Sandro José Froehner⁵

ABSTRACT – Erosive processes occurring in watersheds can carry sediments containing nutrients, heavy metals and contaminants of organic and inorganic origin into the receiving water body, thus damaging the local ecosystem, in addition to the population that benefits from this water source. Thus, to better understand the origin of the sediment sources, and decision-making for the establishment of mitigation measures, the use of the sediment fingerprinting technique has been highlighted. For this purpose, the distribution of n-alkanes as a tracer was used because it was present in the epicuticular wax of the plants, thus labeling the present soil, thus being insoluble and resistant to degradation. Thus, the present work aims to evaluate the distribution of n-alkanes in the soil and sediments in order to identify the source of the organic material. The study area is located in the municipality of Rio Negrinho - Brazil. Soil samples were collected by use and occupation, bottom sediment, and suspended sediment for sampling periods. The extractions of n-alkanes for the soil and sediment samples were grown in DCM: MeOH solution 2:1 (v/v). The concentrations of n-alkanes extracted from the samples were quantified in GC / MS. The results were analyzed through indexes and ratios (CPI, ACL, OEP, P_{aq} , P_{wax} and HVI). The results indicated for terrestrial plants, as a significant source of the organic matter contained in the sediment. In sum, CPI values higher than 1 indicated the predominance of n-alkanes from biogenic sources, such as higher terrestrial plants, and the HVI indicator, with mean values of 2.59, being greater than 1, indicate the origin of n-alkanes as being from trees. Thus, the results obtained with the fingerprinting technique serve as an auxiliary tool for good management of a river basin, with important information on the contributing sources of sediments to the water bodies.

Palavras-Chave – n-alcenos, fingerprinting, plantio de pinus.

1) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFPR, Centro Politécnico – Curitiba - 81531-980, eduardogaloski@hotmail.com.

2) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFPR, Centro Politécnico – Curitiba – 81531980, aethelis90@gmail.com.

3) Programa de Pós-Graduação em Geografia da UFPR, Centro Politécnico – Curitiba – 81531980, gilsonb.schultz@gmail.com.

4) Departamento de Geografia da UFPR, Centro Politécnico – Curitiba – 81531980, irani69@gmail.com.

5) Departamento de Engenharia Ambiental da UFPR, Centro Politécnico – Curitiba – 81531980, froehner@ufpr.br.



1 – INTRODUÇÃO

A erosão do solo em uma bacia hidrográfica, e o conseqüente transporte de sedimentos ao corpo hídrico receptor (rio, lago, mar, oceano), contendo nutrientes, metais pesados e contaminantes de origem orgânica e inorgânica, podem ocasionar diversos impactos ao corpo hídrico, ao ecossistema presente, e à população que se beneficia desta água para suas necessidades básicas. Estas alterações nas cargas de sedimentos entregues ao sistema fluvial, e que advêm principalmente pelos regimes hidrológicos, são conseqüências de mudanças na paisagem ocasionadas pelo uso e ocupação do solo, assim como as atividades da agricultura e silvicultura (Palazón, *et al.*, 2016; Collins, *et al.*, 2010).

No entanto, a gestão destes processos erosivos é complexa dependendo da escala que ocorrem, mas necessária, a fim de se tomar medidas eficientes de mitigação. Desta forma, tem-se destacado a técnica direta de medição de erosão, conhecida como fingerprinting (impressão digital) de sedimento. Esta técnica atua trabalhando à montante da distribuição, tentando identificar a fonte de origem do sedimento, sem conhecimento prévio de tal, apenas de forma inferencial, apoiando-se no conceito de que as propriedades físicas e biogeoquímicas naturais do sedimento predirão sua fonte. Além disso, este método é uma ferramenta que permite identificar as contribuições nos sedimentos, proporcionalmente com as fontes (solo) de origem, por meio da identificação dos elementos rastreadores, contando com o auxílio de análises químicas e interpretações estatísticas (Palazón *et al.*, 2016; KOITER *et al.*, 2013).

Dentre os elementos rastreadores, há os n-alcenos, que têm sido amplamente utilizados para identificar a origem do material orgânico devido a sua presença nas ceras epicuticulares das folhas das plantas com diversos comprimentos de cadeia carbônica, rotulando naturalmente o solo sobre ao qual estão inseridas, e sendo insolúvel em água, além de apresentar maior resistência das moléculas de hidrocarboneto à decomposição e diagênese (Wang *et al.*, 2015; Sarkar *et al.*, 2014; Sáñez *et al.*, 2013).

Desta forma, este estudo teve como objetivo, avaliar a distribuição dos n-alcenos no solo e sedimento, com a finalidade de identificar a fonte da matéria orgânica. Pois, tendo em vista que o uso e ocupação do solo vêm como um dos principais fatores a influenciar na erosão do mesmo, e assim ocasionar maiores deposições de sedimentos nos corpos hídricos, a região de estudo, uma bacia hidrográfica do rio Saci, localizada no município de Rio Negrinho – SC tem sua ocupação do solo dada pelo plantio de *Pinus taeda*, sendo esta uma atividade que pode vir a exercer significativa participação na erosão do solo e perdas de nutrientes, em virtude de suas atividades de preparo do solo e posterior colheita, além das estradas para o transporte.

2 - MATERIAS E MÉTODOS

2.1 - Área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de Rio Negrinho – SC, Planalto Norte Catarinense (Figura 1).

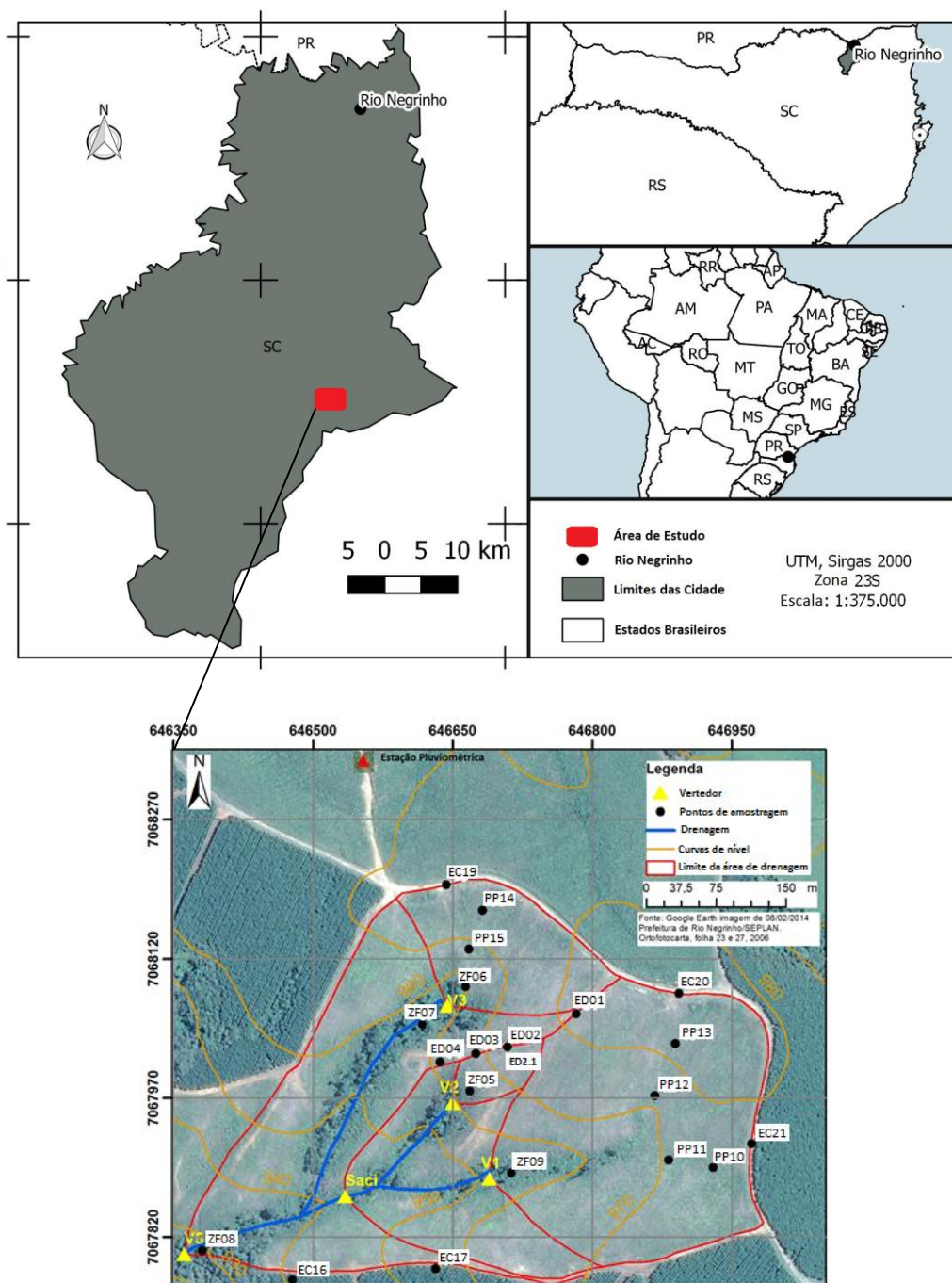


Figura 1 – Localização da área de estudo e pontos de amostragem (fonte: autoria própria).



2.2 – Coleta das amostras de solo e sedimento

As 21 amostras da superfície dos solos foram escolhidos de acordo com o uso e cobertura do solo encontrado na bacia, sendo assim, 5 amostras representativas da estrada desativada com formação de ravina, 5 da estrada com aplicação de cascalho e tráfego eventual de veículos, 5 de floresta nativa em zona ripária e 6 do plantio de pinus. As amostras de sedimento coletadas são referentes ao material acumulado no fundo dos vertedores, denominadas como V1, V2, V3, Saci e V5 (Figura 1).

2.3 – Extração de n-alcenos

Os n-alcenos foram extraídos e separados com a seguinte metodologia: primeiro, pesou-se 1 g de amostras de solo e sedimento, cada, sendo o extrato lipídico extraído com 10 mL de DCM:MeOH 2:1 (v/v). A mistura foi sonificada durante 30 minutos (4x). O extrato foi concentrado e seco com fluxo de nitrogênio. Os n-alcenos foram extraídos do extrato lipídico utilizando uma coluna cromatográfica com sílica e sulfato de sódio, utilizando como solvente n-hexano. Os n-alcenos foram quantificados em um cromatógrafo gasoso (GC 430 Varian) acoplado a um detector de massa (MS-220 Varian). Utilizou-se uma mistura de padrões (C8-C40 Sigma Aldrich), com concentração de 0,2-200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ para a preparação da curva de calibração.

2.4 – Índices, razões e análise estatística

Utilizou-se o Índice de Preferência de Carbono (CPI) (Zhang *et al.*, 2006) [equação (1)], o Comprimento Médio da Cadeia (ACL) (Zhang *et al.*, 2006) [equação (2)], a Predominância Ímpar sobre Par (OEP) (Zech *et al.*, 2013) [equação (3)], a Proporção de Componentes Aquáticos (P_{aq}) (Ficken *et al.*, 2000) [equação (4)], a razão entre plantas macrófitas emergentes e plantas terrestres para hidrocarbonetos totais (P_{wax}) (Zheng *et al.*, 2007) [equação (5)] e Índice de Hidrocarbonetos de Vegetação (HVI) (Tareq *et al.*, 2005) [equação (6)]. Tais índices e razões foram utilizados como ferramenta auxiliar para discriminar a origem dos n-alcenos presentes nos sedimentos.

$$CPI = 0.5 \left[\left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right) + \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right) \right] \quad (1)$$

$$ACL = \frac{(23 \cdot C_{23}) + (25 \cdot C_{25}) + (27 \cdot C_{27}) + (29 \cdot C_{29}) + (31 \cdot C_{31}) + (33 \cdot C_{33})}{(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})} \quad (2)$$

$$OEP = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \quad (3)$$



$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}} \quad (4)$$

$$P_{wax} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}} \quad (5)$$

$$HVI = \frac{C_{27} + C_{29}}{C_{31}} \quad (6)$$

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – n-Alcanos no solo e sedimento

Verificam-se por meio da Figura 2, as concentrações de n-alcanos encontradas nos solos por uso e ocupação. Os solos oriundos da estrada desativada apresentaram maior concentração média do n-alcano, C₂₈ (2,1 µg.g⁻¹). As concentrações médias de maior pico verificado nas amostras da zona ripária, contendo a floresta nativa, foi para n-alcano, C₁₈ (5,9 µg.g⁻¹). Para as amostras de solo oriundo do plantio de pinus, o pico da concentração média verificada foi em C₂₇ (4,3 µg.g⁻¹), e C₂₈ (4,3 µg.g⁻¹). Em amostras de solo oriundas da estrada com cascalho, o pico de concentração média foi verificado em C₂₇ (3,0 µg.g⁻¹).

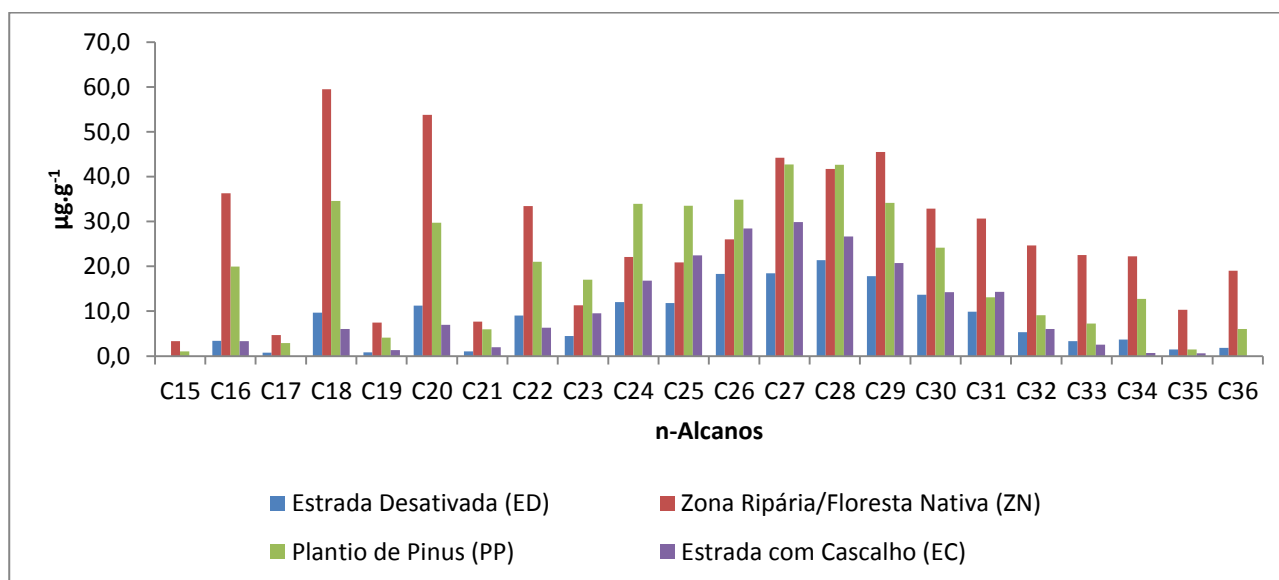


Figura 2 - Concentrações médias de n-alcanos para cada tipo de uso e ocupação do solo (fonte: autoria própria).

Desta forma, por meio dos resultados supracitados, verifica-se que os ambientes analisados, na sua maioria, apresentam concentrações de compostos de cadeias carbônicas longas induzindo



assim à origem de n-alcenos advindos de plantas terrestres, com exceção para resultados obtidos nas amostras originárias da zona ripária, que demonstraram maiores concentrações para os n-alcenos C_{18} e C_{20} , que são originárias de macrófitas aquáticas, algas e de bactérias fotossintéticas, pois este solo encontra-se as margens dos rios presentes, e assim a variação do nível do rio pode favorecer para presença destes organismos no solo coletado, apesar de também ser verificadas concentrações de C_{26} , C_{27} e C_{28} , originários de plantas terrestres.

Os resultados obtidos das concentrações de n-alcenos nos sedimentos coletados, em cada ponto de amostragem, podem ser verificados na Figura 3. As concentrações dos n-alcenos obtidas no Ponto V1, demonstraram predominância crescente para as cadeias longas, com picos em C_{29} ($2,8 \mu\text{g.g}^{-1}$). No Ponto V2 demonstraram os maiores picos de concentração nos compostos de cadeia longa C_{31} ($2,8 \mu\text{g.g}^{-1}$), e C_{29} ($2,8 \mu\text{g.g}^{-1}$). As concentrações resultantes no Ponto Saci têm maior pico em C_{27} ($3,1 \mu\text{g.g}^{-1}$) e C_{29} ($4,8 \mu\text{g.g}^{-1}$). Para o Ponto V3, obteve-se como maior concentração de n-alceno o composto C_{31} ($15,6 \mu\text{g.g}^{-1}$). O Ponto V5 demonstrou as maiores concentrações para o composto de cadeia longa C_{30} ($2,6 \mu\text{g.g}^{-1}$). A presença da cadeia carbônica longa ($C_{26} - C_{36}$) nas amostras de sedimento é um indicativo de matéria orgânica de origem de plantas terrestres (Wang *et al.*, 2015).

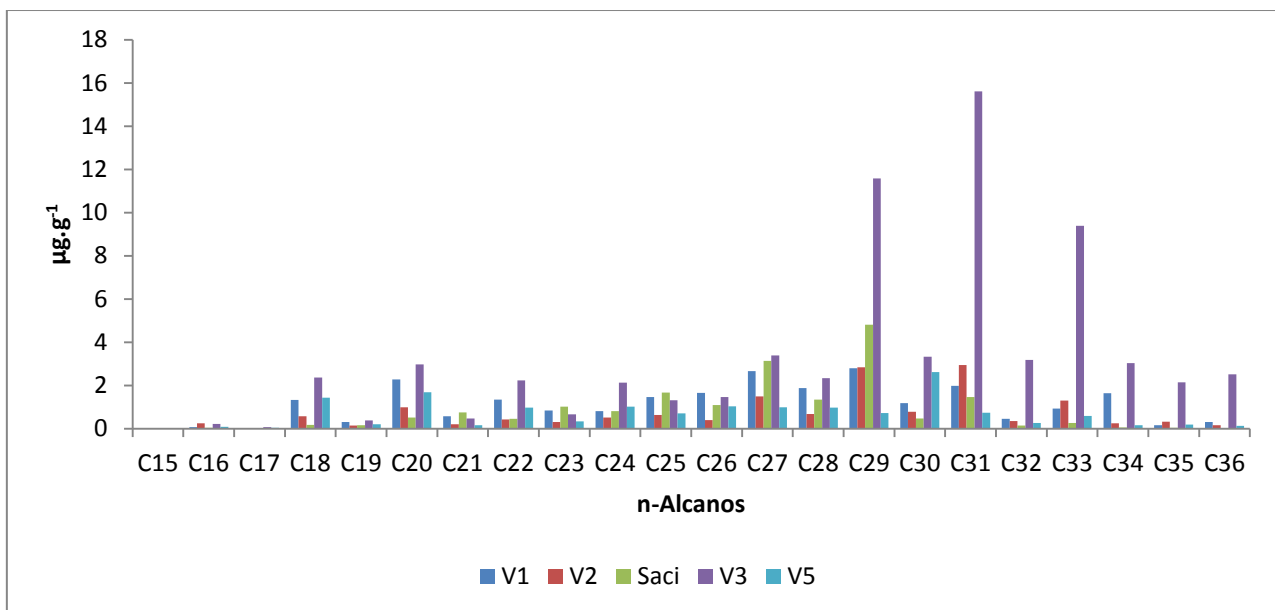


Figura 3 – Concentrações de n-alcenos nas amostras de sedimento de fundo (fonte: autoria própria)

3.2 – Índices e razões

A partir da Tabela 1, podem-se visualizar os valores dos índices de n-alcenos obtidos para cada ponto de coleta de sedimento de fundo.



Tabela 1 – Valores de índices e razões para cada ponto amostrado de sedimento de fundo

	V1	V2	Saci	V3	V5	Média
CPI	1,55	3,57	3,32	3,21	0,69	2,47
ACL	28,30	29,57	27,80	30,49	28,57	28,95
OEP	1,62	3,90	3,20	3,88	0,62	2,64
P_{aq}	0,33	0,14	0,30	0,07	0,42	0,25
P_{wax}	0,76	0,89	0,78	0,94	0,70	0,81
HVI	2,76	1,48	5,43	0,96	2,31	2,59

Os resultados do presente estudo vão de acordo como os resultados obtidos nos estudos de (Wang *et al.*, 2015), onde os valores dos índices analisados (CPI, ACL, OEP, P_{aq} e P_{wax}) também indicaram para as plantas terrestres, como fonte significativa da matéria orgânica contida no sedimento, sendo eles as árvores e as gramíneas, vegetações predominantes na área do estudo.

Além disso, os valores de CPI, superiores a 1, indicam a predominância de n-alcanos oriundos de fontes biogênicas, como plantas terrestres superiores (Wang *et al.* 2015; Sáñez *et al.*, 2013). A fim de melhorar a predição da origem dos n-alcanos de plantas superiores, o indicador HVI, demonstrou valores com média de 2,59, o que significa que a origem dos n-alcanos é de árvores, pois apresentam valores superiores a 1. Valores inferiores a 1 denotam para n-alcanos de gramíneas (Tareq *et al.*, 2005).

Os resultados supracitados, também vão de acordo com o estudo desenvolvido por Schuller *et al.* (2013), sendo este realizado em áreas com características semelhantes ao presente estudo, contendo plantio de *Pinus radiata* e de *Eucalyptus nitens*, além de estradas utilizadas para o período de colheita. Desta forma, o estudo conseguiu verificar que as fontes de sedimentos em maior concentração, são decorrentes das atividades do plantio, quando comparado com as florestas das encostas. O estudo do autor verificou também que no período de colheita, havendo maior tráfego de veículos nas estradas, há um acréscimo das quantidades de sedimentos advindo principalmente das estradas.

Desta forma, os resultados do presente estudo e do autor supracitado, mostram como as fontes para potencial produção de sedimentos são muito sensíveis aos distúrbios que ocorrem no meio onde estão inseridas. Além disso, os resultados são reflexos sobre o uso e ocupação do solo, trazendo informações necessárias dos locais mais susceptíveis de erosão. Ademais, para as áreas de plantio, o desenvolvimento de práticas de manejo florestal melhoradas é essencial na redução da perda do solo por erosão, além de se tomar medidas que protejam as encostas e as estradas, a fim de minimizar o carreamento de material erodido para dentro dos corpos hídricos (Schuller *et al.*, 2013).

Assim sendo, conforme mencionado pelo Wang *et al.* (2015), os processos que se desenvolvem numa bacia hidrográfica decorrente das atividades humanas, fazendo assim uma



ligação da economia com a natureza, acabam por interferir no ecossistema natural, ocasionando desta maneira, em intervenções ambientais para a bacia hidrográfica explorada, mas que para isso, é de suma importância o emprego de medidas mitigadoras para os efeitos adversos.

3 – CONCLUSÕES

Conclui-se que a técnica empregada foi eficiente na predição da matéria orgânica presente nos sedimentos de fundo nos vertedores, apresentando maiores concentrações de n-alcenos de cadeia carbônica longa, oriunda de plantas terrestres. Estes resultados foram corroborados por meio dos índices e razões, que denotaram para as árvores (plantio de pinus), como sendo a origem dos n-alcenos extraída das amostras.

Ademais, estes resultados servem de ferramentas auxiliares no que tange a uma boa gestão de uma bacia hidrográfica, por meio de medidas mitigatórias que poderão ser tomadas a fim de se diminuir a erosão do solo e o conseqüentemente assoreamento dos córregos. Desta forma, com estas atitudes, o resultado do estudo obtido vem a contribuir para a gestão da bacia hidrográfica, aliado com o desenvolvimento socioeconômico da região.

BIBLIOGRAFIA

COLLINS, A.L., WALLING, D.E., WEBB, L., KING, P. (2010). *“Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information”*. Geoderma., v.155, p.249–261.

FICKEN, K.J., LI, B., SWAIN, D.L., EGLINTON, G. (2000). *“An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes”*. Organic Geochemistry., v.31, p.745-749.

KOITER, A. J., LOBB, D. A., OWENS, P. N., PETTICREW, E. L., TIESSEN, K. H. D., LI, S. (2013) *“Investigating the role of connectivity and scale in assessing the sources of sediment in an agricultural watershed in the Canadian prairies using sediment source fingerprinting”*. Journal of Soils and Sediments, v.13, p.1676-1691.

PALAZÓN, L., LATORRE, B., GASPAR, L., BLAKE, W.H., SMITH, H.G., NAVAS, A. (2016). *“Combining catchment modelling and sediment fingerprinting to assess sediment dynamics in a Spanish Pyrenean river system”*. Science of the Total Environment., v.569-570, p.1136-1148.

SÁNEZ, J., FROEHNER, S., FALCÃO, F. (2013). *“Use of biomarkers indices in a sediment core to evaluate potential pollution sources in a subtropical reservoir in Brazil”*. Chemie der Erde., v.73, p.555–563.



SARKAR, S., WILKES, H., PRASAD, S., BRAUER, A., RIEDEL, N., STEBICH, M., BASAVAI AH, N., SACHSE, D. (2014). *“Spatial heterogeneity in lipid biomarker distributions in the catchment and sediments of a crater lake in central India”*. Organic Geochemistry., v.66, p.125–136.

SCHULLER, P., WALLING, D.E., IROUMÉ, A., QUILODRÁN, C., CASTILLO, A., NAVAS, A. (2013). *“Using ^{137}Cs and $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and other sediment source fingerprints to document suspended sediment sources in small forested catchments in south-central Chile”*. Journal of Environmental Radioactivity., v.124, p.147-159.

TAREQ, S.M., TANOUE, F., TSUJI, H., TANAKA, N., OHTA, K., (2005). *“Hydrocarbon and elemental carbon signatures in a tropical wetland: Biogeochemical evidence of forest fire and vegetation changes”*. Chemosphere., v.59, p.1655–1665.

WANG, Y., YANG, H., ZHANG, J., XUA, M., WUA, C. (2015). *“Biomarker and stable carbon isotopic signatures for 100–200 year sediment record in the Chaihe catchment in southwest China”*. Science of the Total Environment., v.502, p.266–275.

ZECH, M., KRAUSE, T., MESZNER, S., FAUST, D. (2013). *“Incorrect when uncorrected: Reconstructing vegetation history using n-alkane biomarkers in loess-paleosol sequences - A case study from the Saxonian loess region, Germany”*. Quaternary International., v.296, p.108-116.

ZHANG, Z., ZHAO, M., EGLITON, G., LU, H., HUANG, C. Y. (2006). *“Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr”*. Quaternary Science Reviews., v.25, p.575–594.

ZHENG, Y., ZHOU, W., MEYERS, P.A., XIE, S. (2007). *“Lipid biomarkers in the Zoige-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China”*. Organic Geochemistry., v.38, p.1927–1940.