

**MERCÚRIO EM MATRIZES AMBIENTAIS DA BACIA DE  
DRENAGEM DO RIO IMBÉ-LAGOA DE CIMA (RJ)**

**CLARA AYUME ITO DE LIMA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ

MARÇO - 2013

**MERCÚRIO EM MATRIZES AMBIENTAIS DA BACIA DE DRENAGEM DO RIO  
IMBÉ-LAGOA DE CIMA (RJ)**

**CLARA AYUME ITO DE LIMA**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biociências da  
Universidade Estadual Norte Fluminense,  
como parte das exigências para obtenção  
do título de Mestre em Ecologia e  
Recursos Naturais.

**ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO PEDROSA**

**CO ORIENTADORA: CRISTINA MARIA MAGALHÃES DE SOUZA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2013

# MERCÚRIO EM MATRIZES AMBIENTAIS DA BACIA DE DRENAGEM DO RIO IMBÉ-LAGOA DE CIMA (RJ)

**CLARA AYUME ITO DE LIMA**

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 18 de Março de 2013.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Wanderley R. Bastos (UNIR/ Lab. de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang C. Pfeiffer)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho (UENF/CBB/LCA)

---

Dr. Marcelo Almeida (UENF/CBB/LCA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristina M. M. de Souza (UENF/CBB/LCA) – Co-Orientadora

---

Prof<sup>o</sup>. Paulo Pedrosa - (UENF/CBB/LCA) –Orientador

*Dedico este estudo à todas  
as mulheres da minha família  
(mãe, tias, avós e primas).*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser socorro presente na tribulação e pelas incontáveis bênçãos ao longo desses anos. *“Honrarei aqueles que me honram.” (1Sm 2.30)*

A minha família, por serem mais do que responsáveis por minha formação. Amo todos vocês! Em especial, meu pai e minha mãe. Nunca me esquecerei da luta de vocês desde a época do pré-vestibular até os dias de hoje. Deus honrou e honrará nossa família, por tudo o que já passamos. Os frutos estão sendo colhidos e todos os dias agradeço a Deus por ter uma família como a minha. Obrigado Tânia e Jair.

Ao Prof. Paulo Pedrosa, pela orientação, paciência e conhecimentos ensinados desde a iniciação científica e a prof<sup>a</sup> Cristina Maria Magalhães de Souza pela co-orientação.

Ao corpo técnico do Laboratório de Ciências Ambientais pelo auxílio nos experimentos e aos meus “irmãos de laboratório”, sempre presentes, Anna, Marianna, Thiago e Juliana.

As minhas “bests” Annaliza e Layra, obrigada por tudo: conversas, saídas, tabelas do Excel, desabafos, padocas e afins. Especiais pra sempre.

As minhas amigas Juliana, Suwellen e Beatriz, que mesmo longe, se fizeram presente por tantas vezes. Amo!

Aos queridos Esther, Keysson, Gedison, Diego, Laíssa e Natty. Partes importantes dessa caminhada.

Aos professores Wanderley Bastos, Carlos Eduardo Veiga de Carvalho e Dr. Marcelo Almeida por terem aceitado participar da banca.

Ao IFS e FAPERJ, pelo apoio financeiro ao projeto e a FAPERJ pela bolsa de mestrado.

Ao Professor Carlos Eduardo Rezende pela revisão da dissertação.

Aos amigos que não citei, mas que de alguma maneira, foram responsáveis em algum momento para que eu chegasse até aqui.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE APÊNDICE.....	XI
LISTA DE ABREVIATURA.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
APRESENTAÇÃO DO PROJETO.....	17
1.INTRODUÇÃO.....	18
1.1. HISTÓRICO DO MERCÚRIO NO NORTE FLUMINENSE.....	19
1.2.. MERCÚRIO TOTAL EM MATRIZES AMBIENTAIS.....	20
1.2.1. Serapilheira e esterco de gado (matrizes biológicas).....	20
1.2.2.Solos.....	21
1.2.3.Sedimentos.....	22
2.OBJETIVOS.....	23
3.JUSTIFICATIVA.....	24
4.HIPÓTESE.....	24
5.MATERIAL E MÉTODOS.....	26
5.1. Área de Estudo.....	26
5.2. Amostragem e Coleta.....	28
5.3. Preparo das amostras.....	33
5.3.1. Amostras Biológicas.....	33
5.3.2. Amostras de solo e sedimento.....	33

5.3.3. Extratos aquosos (fração dissolvida).....	33
5.4. Análises Laboratoriais.....	34
5.4.1. Área superficial e granulometria.....	34
5.4.2. Carbono Orgânico, Nitrogênio Total e Matéria Orgânica.....	35
5.5. Determinação de Mercúrio Total.....	35
5.5.1. Extratos Aquosos.....	35
5.5.2 Solos e Sedimentos.....	36
5.5.3. Matrizes Biológicas.....	36
5.6. Tratamento Estatístico.....	37
6. RESULTADOS.....	38
6.1. Solos.....	38
6.2. Sedimentos e Testemunho Sedimentar.....	41
6.3. Serapilheira e Esterco de Gado.....	46
6.4. Extratos Aquosos.....	46
7.DISSCUSSÃO.....	47
7.1. Solos.....	47
7.2. Sedimentos e Testemunho Sedimentar.....	53
7.3. Serapilheira e Esterco de Gado.....	55
7.4. Extratos Aquosos.....	58
8.CONCLUSÃO.....	59
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
10. APÊNDICES.....	72

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Diferentes paisagens que podem compor uma bacia de drenagem e o ciclo do mercúrio nesses diferentes sistemas.....19
- Figura 2** - Localização da Bacia de Drenagem rio Imbé-Lagoa de Cima.....26
- Figura 3** - Distribuição geográfica dos principais domínios e paisagens ambientais, naturais e antrópicas (usos da terra), na Bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ).....28
- Figura 4** - Localização dos pontos de amostragem referentes às coletas de sedimento. Observação, a amostra SED01 superpõe-se ao posicionamento geográfico das coletas de testemunho sedimentar (T).....30
- Figura 5** - Localização dos pontos de amostragem referentes a matrizes biológicas: esterco de gado (G-XX), serapilheira de eucalipto (SERAEUC-XX) e de Mata Atlântica (SERAMA-XX) (Bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima, RJ).....31
- Figura 6** - Localização dos pontos de amostragem de solos associados a diferentes domínios/paisagens ambientais (praias em ambiente lacustre (Areia-XX), áreas úmidas (I-XX), pastagens (P-XX), plantios de cana de açúcar (C-XX) e de eucalipto (EUC-XX), solo exposto (C-exp-XX, EXP-XX), e Mata Atlântica (MA-XX)) (Bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima, RJ).....32

<b>Figura 7</b> - Distribuição granulométrica média (%) das amostras de solo com diferentes usos do solo da Bacia de Drenagem do rio Imbé Lagoa de Cima (RJ).....	38
<b>Figura 8</b> – Distribuição das frações de areia e silto-argilosas no testemunho sedimentar da Lagoa de Cima.....	42
<b>Figura 9.</b> Concentrações de carbono orgânico e matéria orgânica no testemunho sedimentar coletado na Lagoa de Cima (RJ).....	43
<b>Figura 10.</b> Distribuição de mercúrio total e área superficial do testemunho sedimentar da Lagoa de Cima.....	44
<b>Figura 11.</b> Distribuição granulométrica (%) dos sedimentos superficiais (S1- rio Imbé, ambiente lótico; S2– ambiente de transição lótico/lêntico; S3- entrada da Lagoa; S4-ponto central na Lagoa de Cima, ambiente lêntico).....	45
<b>Figura 12.</b> Componentes principais dos solos coletados na Bacia de Drenagem do rio Imbé. (P=pasto; SAE=solo agrícola exposto; SE=solo exposto; M=mata; A=areia; C=cana-de-açúcar; EUC=eucalipto) e as variáveis analisadas nos solos do presente estudo (ASS=área superficial; MO= matéria orgânica; HgT=mercúrio total; S+A=fração silto-argilosa; N= nitrogênio total; C=carbono orgânico).....	47
<b>Figura 13.</b> Concentração de mercúrio total (ng.g-1) e carbono orgânico (%) no testemunho sedimentar da Lagoa de Cima.....	54

## Lista de tabelas

**Tabela 1.** Composição numérica (área e percentual) das coberturas naturais e antrópicas.....27

**Tabela 2.** Cenários prevaletentes e matrizes ambientais coletadas.....29

**Tabela 3.** Concentração média, desvio padrão e coeficiente de variação do teor de matéria orgânica (%) e carbono orgânico(%).....34

**Tabela 4.** Média e coeficiente de variação de Hg Total ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) dos solos superficiais de diferentes paisagens da Bacia de Drenagem do rio Imbé.....41

**Tabela 5.** Concentrações médias de mercúrio total ( $\text{ng.g}^{-1}$ ), carbono orgânico e nitrogênio (%) das amostras biológicas e coeficiente de variação.....46

**Tabela 6.** Concentrações de mercúrio em serapilheira de diferentes ecossistemas.....46

**Tabela 7.** Amostras, parâmetros e componentes dos grupos formados na Análise dos Componentes Principais (PCA) das amostras de solo coletadas na Bacia de Drenagem do rio Imbé.....48

**Tabela 8.** Concentrações de mercúrio em serapilheira de diferentes ecossistemas.....49

**Tabela 9.** Valores normalizados de mercúrio total e concentrações de mercúrio em solos sobre diferentes paisagens.....53

**Tabela 10.** Concentrações de mercúrio em serapilheira de diferentes ecossistemas.....57

## **Lista de Apêndice**

APÊNDICE A - Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de sedimentos, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ. ....	72
APÊNDICE B – Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos de pastagem, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.....	73
APÊNDICE C – Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos agrícolas, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.....	74
APÊNDICE D – Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos de Mata Atlântica, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.....	75
APÊNDICE E – Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.....	76
APÊNDICE F – Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem das matrizes biológicas, coletadas na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.....	77

APENDICE G – Correlação de Spearman para as variáveis analisadas nas amostras de serapilheira de área de Mata Atlântica e eucalipto, coletadas na Bacia de Drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ), para  $p < 0,05$  os valores são considerados significativos.....78

APENDICE H – Correlação de *Spearman* para as variáveis analisadas nos testemunho sedimentar coletado na Lagoa de Cima, valores para  $p < 0,05$  os valores são significativos.....79

APENDICE I – Correlação de *Spearman* para as variáveis analisadas nas amostras de serapilheira de área de Mata Atlântica e eucalipto, coletadas na Bacia de Drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ), para  $p < 0,05$  os valores são considerados significativos.....80

APENDICE J – Correlação de *Spearman* para as variáveis analisadas nas amostras de esterco de gado, coletadas na Bacia de Drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ), para  $p < 0,05$  os valores são considerados significativos.....80

APENDICE L – Granulometria (%) do testemunho sedimentar, coletado em ponto central da Lagoa de Cima.....81

## **Lista de Abreviaturas**

AML – Área Marginal da Lagoa

ASS – Área Superficial

BDRI – Bacia de Drenagem do rio Imbé

C<sub>org</sub> – Carbono Orgânico

HgT – Mercúrio Total

M.O. – Matéria Orgânica

N<sub>total</sub> – Nitrogênio Total

RPS – rio Paraíba do Sul

S+A – Fração Silte e Argila

SAE – Solo Agrícola Exposto

SE – Solo Exposto

## RESUMO

O transporte de mercúrio em uma bacia de drenagem para os corpos d'água reflete o conjunto das influências e interações das características do solo, hidrológicas e da cobertura/uso da terra dessa bacia. Mudanças no uso do solo podem alterar as características do solo (pH, teor de matéria orgânica entre outros), exercendo influência nos suportes geoquímicos de mercúrio nesse compartimento. Além disso, outras matrizes como a serapilheira e o esterco de gado, importantes na ciclagem de nutrientes, também podem atuar como fontes de mercúrio para o ecossistema terrestre ou aquático. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo determinar as concentrações de mercúrio total em diferentes matrizes ambientais (serapilheira, esterco de gado, solo e sedimento), além de extratos aquosos produzidos a partir destes. Os solos foram coletados de acordo com os diferentes usos e coberturas da terra na Bacia de Drenagem do rio Imbé, totalizando 61 amostras, representando 8 paisagens que compunham a bacia estudada (pastagem, solos agrícolas, área marginal da Lagoa de Cima, mata nativa, canavial, plantio de eucalipto, área inundada e solo exposto). Amostras de sedimento foram coletadas no rio Imbé e na Lagoa, que também serviu para coleta de testemunho sedimentar. Para os solos, as concentrações de HgT variaram de  $3,5 \text{ ng.g}^{-1}$  a  $210 \text{ ng.g}^{-1}$  (solos de áreas marginais da Lagoa de Cima e agrícolas expostos, respectivamente). As concentrações de mercúrio total nos sedimentos apresentaram um padrão de variação crescente, do ambiente lótico para o lêntico ( $43,7$  a  $227,4 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Nas amostras biológicas, os valores médios de HgT em serapilheiras de mata e eucalipto ( $26,7$  e  $29,5 \text{ ng.g}^{-1}$ , respectivamente) foram maiores do que a encontrada em esterco de gado ( $6,6 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Os extratos aquosos, em sua maioria, estiveram abaixo do limite de detecção, com exceção das amostras de eucalipto ( $0,05$  a  $0,08 \text{ ng.mL}^{-1}$ ). Os resultados gerados mostraram uma razoável variação de HgT na área de estudo, sugerindo importantes relações com as localizações e características das matrizes ambientais investigadas, sendo a presença de frações mais finas a principal característica que comanda a distribuição desse metal em solos. Esse diagnóstico exploratório permitiu

estabelecer uma ampla referência para os níveis de mercúrio no sistema ambiental investigado.

## ABSTRACT

The transport of mercury in a drainage basin for water bodies, reflects the influences and interactions of the soil characteristics, hydrological and land use in this basin. Changes in the land use may alter the characteristics of the soil (pH, organic matter content among others), influencing the mercury geochemical supports in this compartment. In addition, other matrices such as litter and cattle manure, important in nutrient cycling, can also act like as mercury sources to aquatic or terrestrial ecosystem. Thus, the present study aimed to determine the concentrations of total mercury in different environmental matrices (litter, cattle manure, soil and sediment) as well as aqueous extracts produced from these matrices. Soil samples were collected according to the different uses and land cover in the Imbé Watershed, totaling 61 samples, representing 8 landscapes that formed the basin studied (pasture, farmland, marginal area of the Lagoa de Cima, bushland, sugarcane, eucalyptus, flooded area and bare soil). Sediment samples were collected in the Imbé river and Cima Lake, which also served to collect sediment testimony. For soils, concentrations of Total Mercury (THg) ranged from  $3.5 \text{ ng.g}^{-1}$  to  $210 \text{ ng.g}^{-1}$  (soils from marginal areas of Cima Lake and agricultural exposed, respectively). The concentrations of total mercury in sediments showed a pattern of increasing variation of lotic to lentic ( $43.7$  to  $227 \text{ ng.g}^{-1}$ ). In biological samples, the average values of THg in burlap and eucalyptus forest ( $26.7$  and  $29.5 \text{ ng.g}^{-1}$ , respectively) were higher than that found in cattle manure ( $6.6 \text{ ng.g}^{-1}$ ). The aqueous extracts, in most cases, were below the detection limit, except for the samples of eucalyptus ( $0.05$  to  $0.08 \text{ ng.mL}^{-1}$ ). The results generated showed reasonable variation of THg in the study area, suggesting important relationships with the locations and characteristics of environmental matrices investigated, where silt and clay presence were the main characteristics that regulate mercury distribution. This diagnosis allowed exploratory establish a comprehensive reference for mercury levels in environmental system investigated.

## APRESENTAÇÃO DO PROJETO

O presente estudo faz parte de um projeto maior intitulado “***Mapeando parâmetros usualmente críticos (elementos eutrofizantes, pesticidas, Hg, cianotoxinas e patógenos) à qualidade de águas naturais em uma bacia de drenagem (rio Imbé-Lagoa de Cima, RJ)***”, que teve como objetivo geral a avaliação de parâmetros usualmente críticos às águas naturais caracterizados por elementos eutrofizantes (C, N, e P), pesticidas organoclorados, mercúrio e grupos de organismos específicos (ex. cianobactérias, coliformes fecais) a partir do estudo de diferentes fontes e/ou matrizes ambientais em uma bacia de drenagem (rio Imbé-Lagoa de Cima; Campos, RJ).

Para o desenvolvimento do projeto, foram firmadas parcerias entre oito laboratórios associados às instituições de ensino (e pesquisa) superior como a UENF, a Fiocruz, a UFRJ-IBCCF, UFF-Campos e UFES-Geografia, através de seus pesquisadores, colaboradores, alunos de pós graduação e de graduação, além dos funcionários técnicos participantes do projeto. Mais de uma centena de amostras e cerca de mil subamostras foram trabalhadas em função de coletas de água, sedimentos superficiais, testemunho sedimentar, solos, serapilheira, esterco de gado bovino, associados aos principais domínios e paisagens ambientais, natural e antrópica, ocorrentes na Bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ) como, por exemplo, Mata Atlântica, pastagem e plantios de cana de açúcar.

Em perspectiva, após integração de todos os dados, espera-se produzir um documento consultivo que seja transferível e adaptável ao planejamento e ordenação de outras bacias de drenagem, considerando a importância quantitativa e qualitativa dos recursos hídricos produzidos no país.

*Projeto fomentado pela FAPERJ (EDITAL FAPERJ Nº 23/2008; Proc. nº E-26/112.133/2008)*

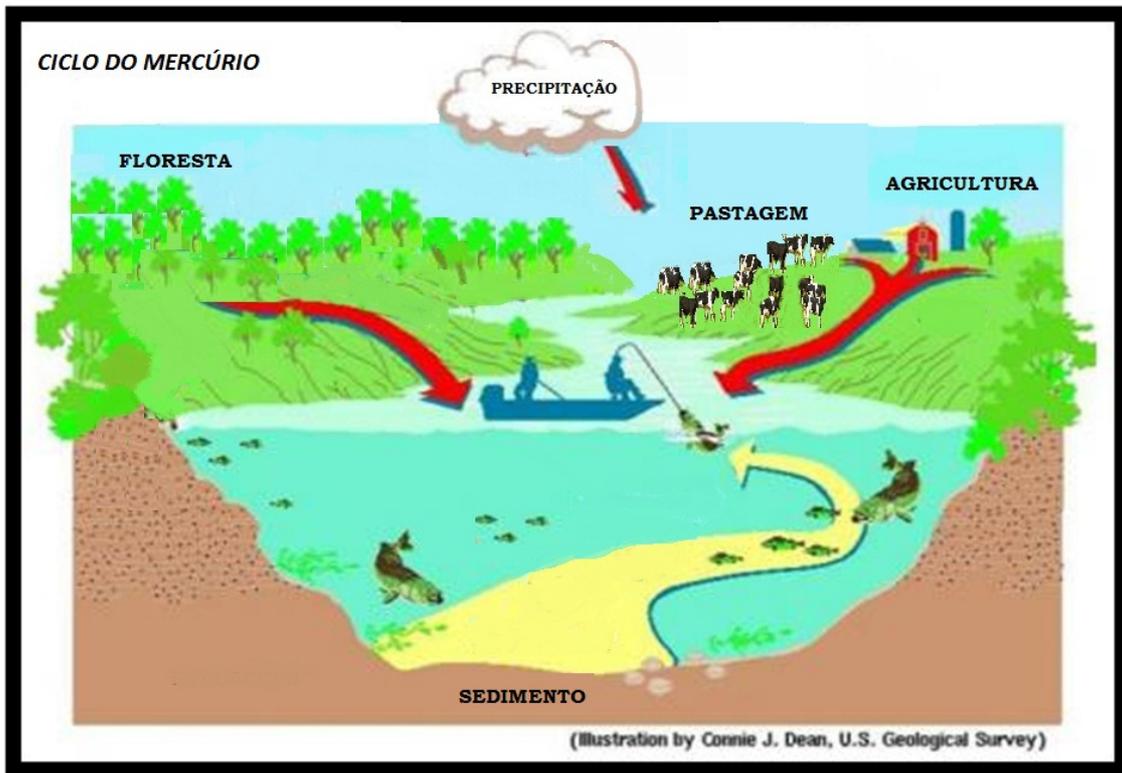
## 1. Introdução

Naturalmente, o mercúrio (Hg) encontra-se em baixas concentrações em locais sem fonte de emissão, tanto antrópica quanto natural. Porém, a sua utilização em atividades antrópicas aumentou a emissão desse metal para o ambiente (Selin, 2009). Esse metal possui uma importância toxicológica, relacionada à sua capacidade de se bioacumular ao longo dos diferentes níveis tróficos, quando organismos são expostos à forma orgânica do mercúrio, o metilmercúrio.

O mercúrio tem como uma de suas fontes naturais as atividades vulcânicas, e o seu ciclo biogeoquímico envolvem processos como o transporte atmosférico, deposição e a volatilização (Selin, 2009). Enquanto a maioria dos metais se encontra na fase sólida no ambiente, o mercúrio possui uma fase gasosa, que está relacionado ao transporte atmosférico (Schroeder & Munthe, 1998). O transporte do mercúrio nos diferentes ecossistemas vai depender das suas formas físicas e das características biológicas e físico-químicas do ambiente em que esse metal está inserido, além dos processos geoquímicos que ocorrem (Babiarz *et al.*, 1998). O mercúrio possui 3 estados de oxidação: elementar ( $\text{Hg}^0$ ), metálico ( $\text{Hg}^{+2}$ ) e uma forma mais rara,  $\text{Hg}_2^{+2}$ . As formas inorgânicas de mercúrio podem ser transformadas por processos biológicos na espécie de mercúrio orgânica, o metil mercúrio (Schroeder & Munthe, 1998).

Em uma bacia de drenagem (Figura 1), onde diferentes ecossistemas compõem o ambiente, a mobilidade do mercúrio (ambiente terrestre/ambiente aquático) está relacionada aos processos biogeoquímicos que ocorrem nessa bacia, como a deposição atmosférica, o armazenamento desse elemento em componentes do ecossistema (matrizes ambientais como solo, sedimento, serapilheira, por exemplo) e a transferência do mercúrio entre essas matrizes (Grigal, 2002). A mudança do uso do solo com uma cobertura natural em pastagens ou áreas agrícolas leva a uma alteração tanto na mobilidade dos elementos químicos, suas concentrações nos diferentes compartimentos e nas características químicas do solo (Herpin *et al.*, 2002). Já foram evidenciadas alterações como o aumento do pH de solos e da disponibilidade dos cátions

trocáveis após a substituição da cobertura de mata nativa por pastagens (Giardina *et al.*, 2000) além da aceleração da lixiviação de elementos traços acumulados no solo (Almeida *et al.*, 2005).



**Figura 1.** Diferentes paisagens que podem compor uma bacia de drenagem e o ciclo do mercúrio nesses diferentes sistemas.

### 1.1. Histórico do mercúrio no Norte Fluminense

O uso de fungicidas organomercuriais no tratamento de mudas para plantio e pulverização das plantações de cana-de-açúcar e a atividade de garimpo de ouro no rio Paraíba do Sul são as principais fontes de contaminação de mercúrio no Norte do Estado do Rio de Janeiro (Sousa, 2000).

O mercúrio fazia parte da composição química de fungicidas utilizados no tratamento de mudas de cana-de-açúcar (Câmara *et al.*, 1986) . A partir de 1980, o uso de fungicidas organomercuriais foi proibido pela Secretaria de

Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. O mercúrio emitido por essa atividade fica inerte no solo, porém o manejo incorreto do mesmo permite que este seja liberado novamente para o ambiente, por exemplo, por escoamento superficial. Atividades como a queima de da cana de açúcar liberam o mercúrio do solo para a atmosfera, aumentando a dispersão desse elemento no ambiente. Em estudo realizado por Sousa (2000), altas concentrações foram encontradas nos solos de mata mesmo quando comparados aos solos de canaviais. A hipótese levantada pelos autores é que as montanhas do Imbé atuam como barreiras naturais para o vento noroeste, que deposita o material transportado pelo mesmo.

O garimpo de ouro na região se iniciou no rio Muriaé, estendendo-se até o rio Itabapoana (Lima, 1990). Essa atividade teve aproximadamente 1 ano de duração, porém também provocou um impacto significativo nos níveis de mercúrio nos sedimentos dos rios onde essa atividade se desenvolveu (Souza,1994). O secretário do Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro, diante de um possível risco de contaminação por mercúrio, proibiu essa atividade no rio Paraíba do Sul e afluentes. Embora a atividade tenha sido realizada por pouco tempo, gerou impactos significativos nas concentrações de mercúrio nesse corpo d'água. Segundo Lacerda *et al.* (1993), essa atividade liberou anualmente, 150 a 300 Kg de Hg para os rios. Souza (1994) observou níveis elevados do elemento em sedimentos dos rios dessa bacia e contaminação da biota. A volatilização do elemento Hg e a sua possível exposição a processos de circulação atmosférica regional poderiam explicar a contaminação e ampla distribuição daquele elemento na bacia do rio Imbé.

## **1.2. Mercúrio Total em matrizes ambientais**

### **1.2.1. Serapilheira e Esterco (matrizes biológicas)**

A serapilheira tem grande importância na ciclagem de nutrientes no ecossistema terrestre (Niu *et al.*, 2011). Da mesma forma, tem papel essencial no ciclo do mercúrio, que através de processos de lixiviação e decomposição das folhas, libera esse metal para os solos ou os corpos d'água adjacentes

(Ericksen *et al.*, 2003). As folhas compõem a maior parte da serapilheira e é a parte do vegetal onde são encontradas as maiores concentrações de mercúrio (Ericksen *et al.* 2003; Nóvoa-Muñoz *et al.*, 2008).

O dossel das árvores atua como uma barreira física para o transporte atmosférico do mercúrio (Johnson & Lindberg, 1995). Esse metal se deposita na superfície das folhas (Risch *et al.*, 2011); pode ser difundido junto dos gases através do estômato das folhas (Hanson *et al.*, 1995); ser “lavado” pela água da chuva – conhecido como “throughfall” ou transprecipitação (Rea *et al.*, 2002) ou ser depositado no solo da floresta sob a forma de serapilheira, sendo essa a principal forma de entrada do mercúrio no fluxo atmosfera/ambiente terrestre (Grigal, 2002).

As concentrações de mercúrio nas folhas vão variar de acordo com algumas características como: concentração de mercúrio na atmosfera (Ferrara *et al.*, 1991); idade foliar (folhas mais velhas irão apresentar maior concentração de mercúrio na sua superfície); tamanho da planta; fisiologia da planta (árvores decíduas ou sempre verde) (Silva-Filho *et al.*, 2006); tempo de crescimento (crescimento mais longo, maior a concentração de mercúrio), pois estão em maior tempo em contato com a atmosfera (Ericksen *et al.* 2003; Grigal, 2002; Kolka *et al.*, 1999).

### **1.2.2. Solos**

As principais formas de mercúrio encontradas no solo são o  $Hg^0$ ,  $Hg^{+1}$  e  $Hg^{+2}$ , sendo rara a ocorrência desse último como íon livre, pois possui grande capacidade em formar complexos. Esse metal se encontra ligado à matéria orgânica (substâncias húmicas), óxidos (principalmente dos hidróxidos de ferro e alumínio) e à argilominerais, possuindo papel importante na distribuição do mercúrio no solo (Zheng *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 1994; Rodrigues *et al.*, 2006). Esses compostos possuem carga negativa na sua superfície e são capazes de trocar cátions, mantendo o mercúrio retido em solos ricos em matéria orgânica, ácidos e cuja fração mineralógica apresente quantidade considerável de partículas argilosas.

Porém, mudanças no uso do solo também podem alterar a concentração de Hg nesse compartimento. A retirada da cobertura vegetal nativa provoca mudanças nas características do solo e nos processos que atuam sobre ele: aumento do pH, diminuição da matéria orgânica do solo, aceleração da lixiviação de nutrientes e elementos traço do solo entre outros (Herpin *et al.*, 2002). A conversão em pastagem aumenta processos de liberação do mercúrio para outros ecossistemas, como a volatilização, transportando mercúrio na forma vapor do solo para a atmosfera e a erosão e lixiviação, que transportam mercúrio do solo para ecossistemas aquáticos.

### **1.2.3. Sedimento**

Na água, o mercúrio se encontra em baixas concentrações e o sedimento atua como o principal depósito de mercúrio nesse ambiente. No ambiente aquático, o material particulado em suspensão interage com o mercúrio e se deposita no sedimento. Reações que envolvem o metal como a co-precipitação de óxidos de Fe e Mn; adsorção a argilas (através de ligações van der Waals), carbonatos e matéria orgânica e a quelação são exemplos de processos que causam a associação do material particulado em solução com o mercúrio deposição das partículas em suspensão, associada à diminuição de energia no ambiente, processos de coagulação e floculação que aumentam o tamanho das partículas que com a ação da gravidade, se depositam no sedimento (Salomons, 1995).

O sedimento integra vários processos que ocorrem à montante de um ponto específico de coleta de sua bacia de drenagem, bem como o referente ao material autóctone, funcionando como arquivo natural. Dessa forma, as alterações que uma bacia de drenagem sofre ou sofreu, podem ser refletidas em perfis sedimentares, levando em consideração que os sedimentos são um “sistema fechado”, devido à deposição e acúmulo sobreposto de partículas no ambiente de fundo (Furl, 2007).

Em condições anaeróbicas, o mercúrio fica aprisionado no sedimento e caso ocorra a sua reoxidação (pela fauna macroinvertebrada, bentônica ou

peixes, pelo vento, entre outros), o sedimento é ressuspensionado, podendo disponibilizar o mercúrio para os organismos aquáticos. Do ponto de vista biogeoquímico, importantes transformações do mercúrio ocorrem nesse compartimento, como a síntese de metilmercúrio (metilação) por bactérias, favorecido pelo pH ácido e substrato orgânico (Bisinoti & Jardim, 2004).

## **2. OBJETIVO**

O presente estudo tem como objetivo geral:

- Investigar espacialmente as concentrações de mercúrio total na bacia de drenagem do rio Imbé, considerando as paisagens referentes a pastagens, áreas agrícolas e de mata atlântica.
- 

E tem como objetivos específicos:

- Analisar as concentrações de mercúrio total em matrizes ambientais associadas a solos, sedimentos, serapilheira e esterco de gado, prevalentes na área de estudo, produzindo-se um amplo referencial métrico sobre níveis e variações de mercúrio nos sistemas ambientais investigados;
- Determinar as concentrações de carbono orgânico e nitrogênio total em amostras de solo, sedimento, serapilheira e esterco de gado;
- Determinar o teor de matéria orgânica, a granulometria e área superficial de solos e sedimentos;
- Avaliar o potencial de liberação de mercúrio total pelas matrizes do presente estudo, através de extratos aquosos.

### 3. JUSTIFICATIVA

Esse projeto faz parte de um projeto maior que teve como objetivo principal o diagnóstico e a comparação de parâmetros críticos ambientalmente relevantes, tais como nutrientes eutrofizantes, coliformes fecais e totais, cianobactérias e o mercúrio nas matrizes ambientais presentes na Bacia de Drenagem do Rio Imbé. Assim, buscou-se verificar um padrão na variação nessas matrizes que podem possivelmente possuir um papel na liberação desses contaminantes tanto para o ecossistema aquático como para o terrestre. Considerando a importância toxicológica do mercúrio e a complexidade dos processos biogeoquímicos que afetam a distribuição e especiação desse contaminante no ambiente ecológico, é importante realizar uma avaliação relativa/comparativa acerca da relação mercúrio-matrizes ambientais. No contexto específico da bacia de drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ), há indícios de contaminação por Hg (Sousa *et al.*, 2004), porém, neste estudo/projeto esse tipo de avaliação incorporará métodos mais acurados e precisos para a determinação de baixíssimas concentrações do elemento ( $0,2 \text{ ng.g}^{-1}$  (sedimento e solo),  $2,5 \text{ ng.g}^{-1}$  (serapilheira e esterco) e  $0,01 \text{ ng.mL}^{-1}$  (extrato aquoso)). Essa avaliação representa a possibilidade de se verificar a distribuição do Hg em relação às matrizes ambientais a investigadas e, com isto, avaliar o seus potenciais como *hot-spots* desse metal, considerando os usos da terra prevalentes na bacia investigada.

### 4. HIPÓTESE

A Bacia de Drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima vem sofrendo diversas alterações na sua cobertura vegetal original. A presença desse metal na Bacia já foi evidenciada anteriormente em outros estudos (Sousa, 2000; Silva, 1999), tendo sua fonte sido atribuída principalmente o uso de fungicidas organomercuriais em áreas de canal durante a década de 80 e o garimpo no Rio Paraíba do Sul (Câmara, 1990). Porém, mesmo após a proibição da utilização do mercúrio nessas atividades, esse metal continuaria a circular nos sistemas através do transporte atmosférico. Dessa forma, espera-se que a

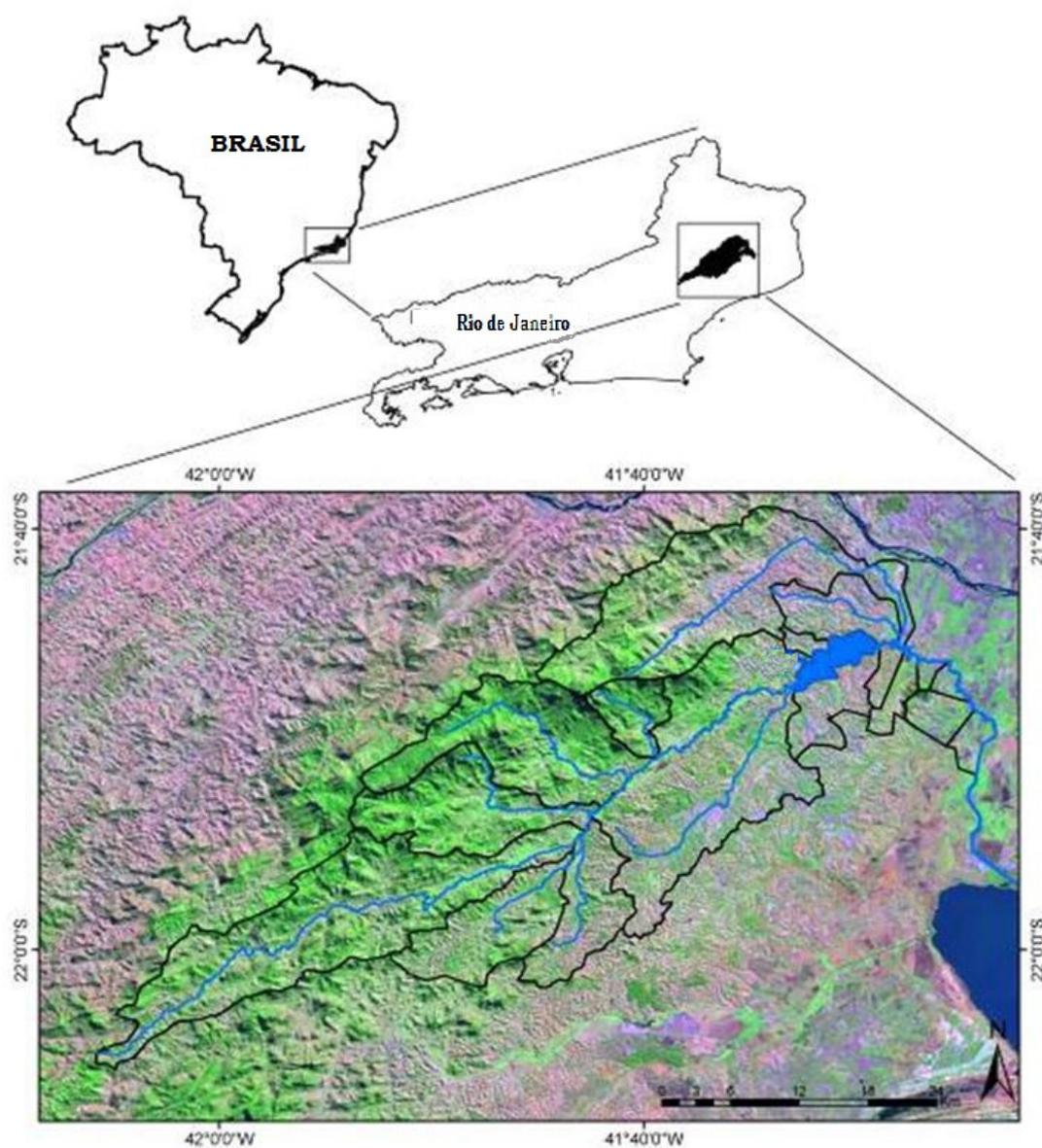
distribuição de mercúrio nessa bacia possa estar relacionada com o uso do solo.

## **5. MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1. Área de Estudo**

A área escolhida para esse estudo, a Bacia de Drenagem rio Imbé-Lagoa de Cima (Figura 2), compreende os municípios de Santa Maria Madalena, Trajano de Moraes e Campos dos Goytacazes, que possui a maior porcentagem da área da Bacia (Rezende *et al.*, 2006).

A Bacia possui um dos maiores remanescentes de Mata Atlântica do Estado do Rio de Janeiro e a segunda maior lagoa natural de água doce do Rio de Janeiro, a Lagoa de Cima, com área de aproximadamente 14 km<sup>2</sup>. Atualmente, a Lagoa de Cima se tornou uma Área de Proteção Ambiental (APA), pelo Governo Municipal de Campos dos Goytacazes, em 1992 (Lei Municipal nº 5.394).



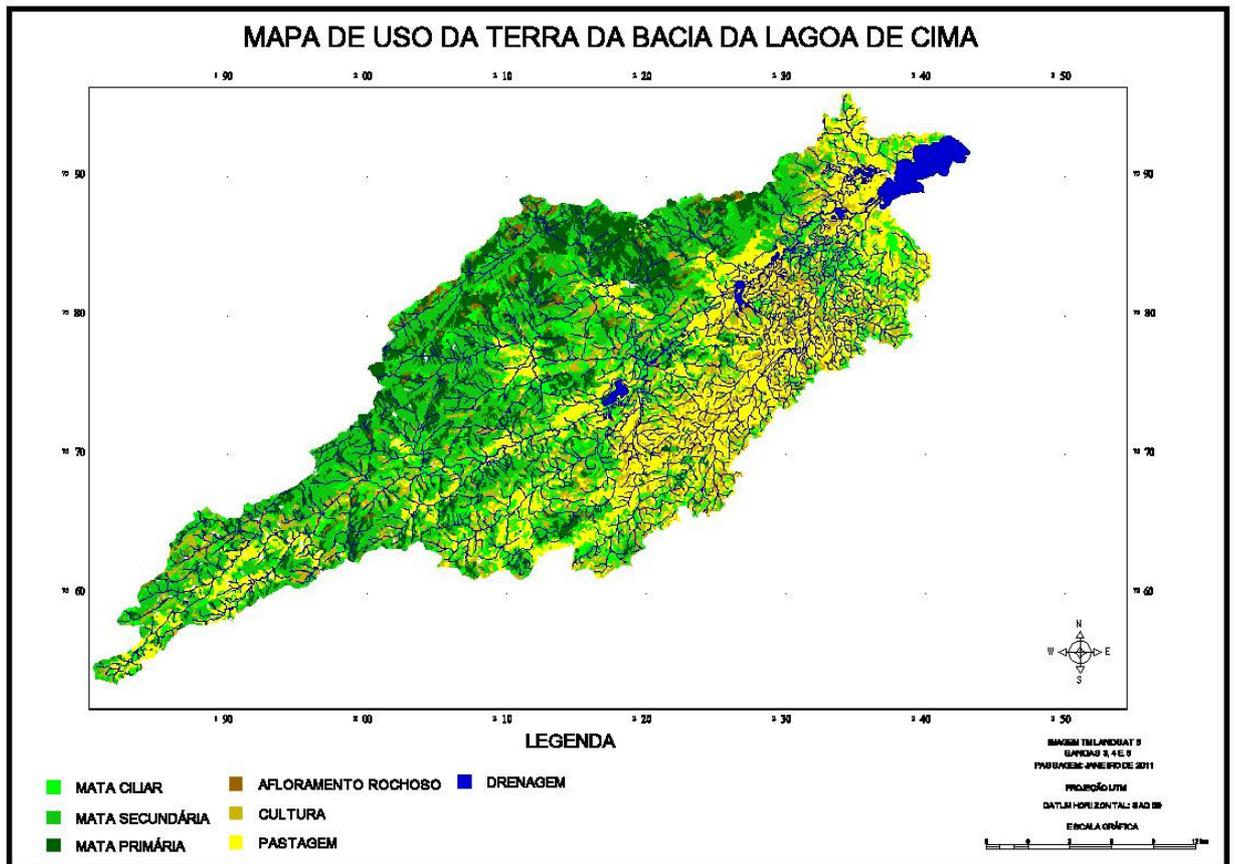
**Figura 2-** Localização da Bacia de Drenagem rio Imbé-Lagoa de Cima.

Embora a paisagem de Mata Atlântica ainda ocupe uma grande parte da área da Bacia (Tabela 1, Figura 3), alterações na paisagem causadas por atividades antrópicas são observadas ao longo da Bacia (residências, pastagens e plantações de cana-de-açúcar, por exemplo).

**Tabela 1.** Composição numérica (área e percentual) das coberturas naturais e antrópicas.

<b>Classes de uso</b>	<b>Área (km<sup>2</sup>)</b>	<b>Percentual (%)</b>
Mata primária	130	13,2
Mata secundária	266	27,2
Mata ciliar	188	19,2
Pastagem	259	26,3
Cultura	116	12
Afloramento rochoso	17	1,7
Drenagem	<1	0,1
Área não classificada	3	0,3
<b>TOTAL CLASSIFICADO</b>	<b>979.45</b>	<b>100</b>

Fonte: Embrapa, (2003)



**Figura 3-** Distribuição geográfica dos principais domínios e paisagens ambientais, naturais e antrópicas (usos da terra), na Bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ).

**Fonte:** Rezende *et al.* (2006)

Segundo Abreu & Kristosch (2008), um dos principais problemas nessa Bacia é a ocupação desordenada da faixa marginal de proteção ambiental, substituindo mata nativa por paisagens antrópicas.

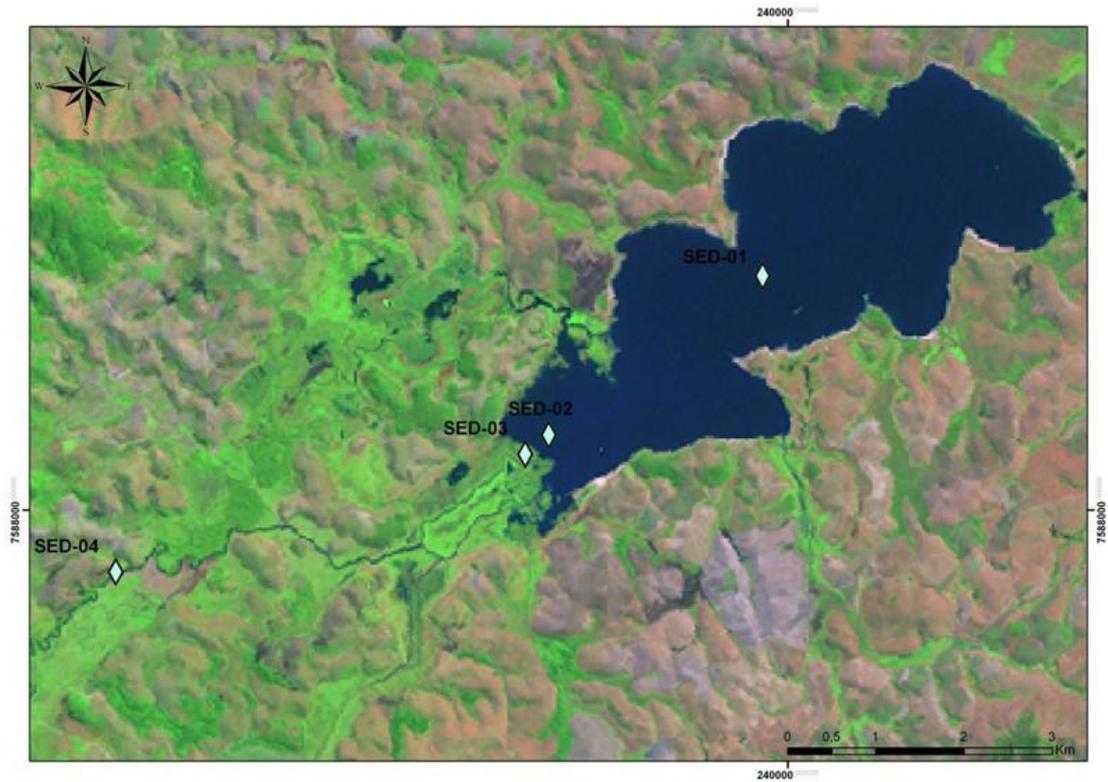
## 5.2. Amostragem e Coleta

A estratégia de amostragem incluiu 115 amostras brutas de matrizes ambientais associadas a solos, sedimentos, esterco de gado e serapilheira (Figura 3,4 e 5), além de um testemunho sedimentar coletado na região central da Lagoa de Cima (Tabela 2). As amostras de solos e sedimentos foram limitadas aos 20 primeiros cm e coletadas com auxílio de um trado e coletor de

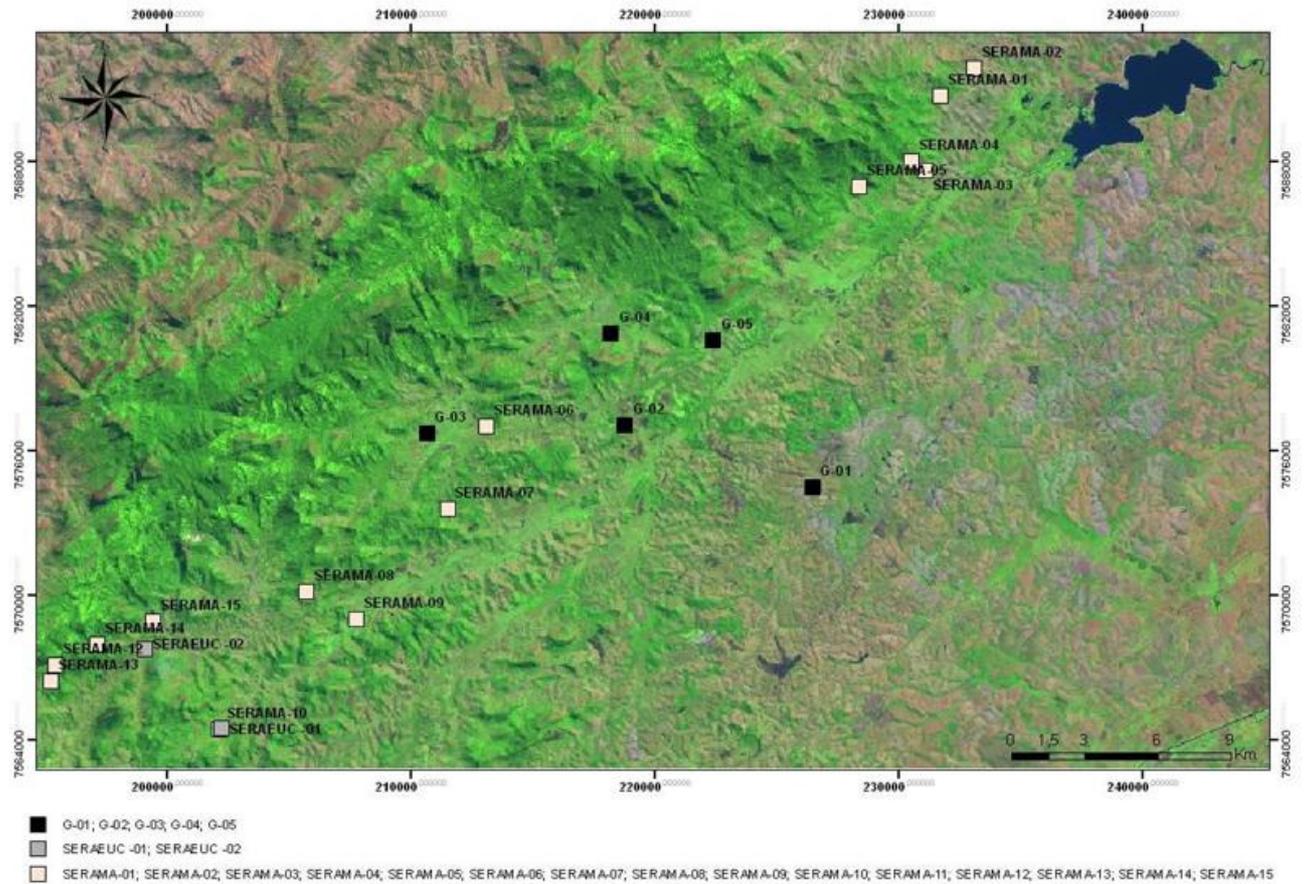
Eckman, respectivamente. As amostras de esterco de gado e de serrapilheira foram coletadas com auxílio de pás e manualmente (com luvas). O testemunho sedimentar foi obtido via intrusão de tubo PVC e remoção a vácuo, fatiado em laboratório, considerando-se cortes transversais entre 0,05-0,10 m de espessura. Estes foram peneirados e separados a uma fração granulométrica <2mm.

**Tabela 2.** Cenários prevaletentes e matrizes ambientais coletadas.

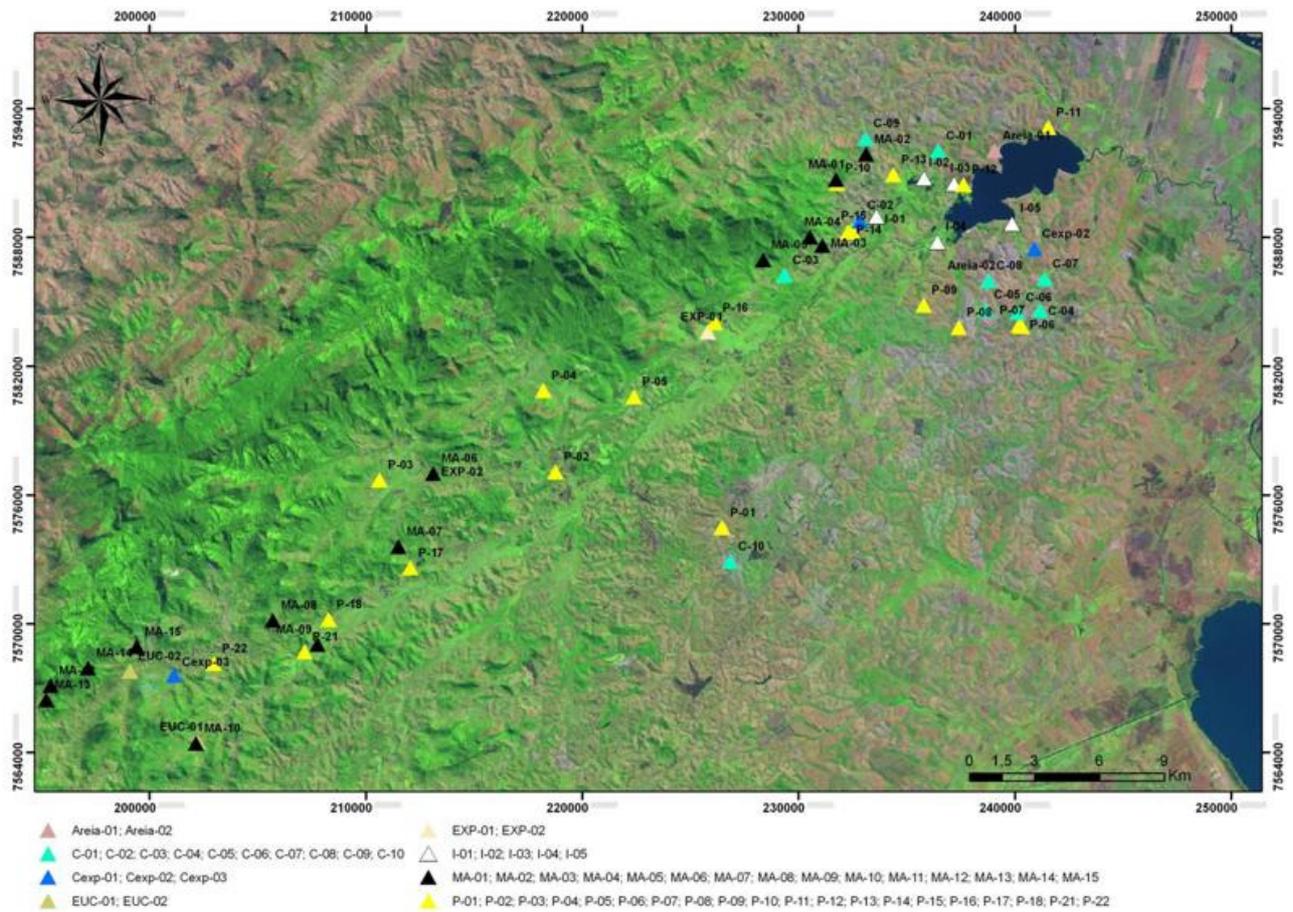
<b>Cenários – ambiente terrestre</b>	<b>Matrizes – ambiente terrestre</b>
<b>Solo exposto (estrada de chão)</b>	Solo (5)
<b>Pasto</b>	Solo (n=22) Dejeto animal (esterco bovino) (n=5)
<b>Mata</b>	Solo (n=15) Serrapilheira (n=15)
<b>Agrícola (Cana/Eucalipto)</b>	Solo (cultivares, n=12) Serrapilheira Eucalipto (n=2)
<b>Áreas Marginais da Lagoa (AML)</b>	Solo arenoso (n=2)
<b>Áreas inundáveis</b>	Solo (n=5)
<b>Cenários – ambiente aquático</b>	Fontes autóctones
<b>Lótico</b>	Sedimento (n=1)
<b>Transição lótico-lêntico</b>	Sedimento (n=1)
<b>Lêntico (região central da lagoa de Cima)</b>	Sedimento (n=1) Testemunho sedimentar (n=1, estratos n = 28)
<b>TOTAL</b>	87 amostras de matrizes sólidas + 28 estratos (testemunho central) = 115 amostras



**Figura 4** - Localização dos pontos de amostragem referentes às coletas de sedimento. Observação, a amostra SED01 superpõe-se ao posicionamento geográfico das coletas de testemunho sedimentar (T).



**Figura 5-** Localização dos pontos de amostragem referentes a matrizes biológicas: esterco de gado (G-XX), serapilheira de eucalipto (SERAEUC-XX) e de Mata Atlântica (SERAMA-XX) (Bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima, RJ).



**Figura 6-** Localização dos pontos de amostragem de solos associados a diferentes domínios/paisagens ambientais (praias em ambiente lacustre (Areaia-XX), áreas úmidas (I-XX), pastagens (P-XX), plantios de cana de açúcar (C-XX) e de eucalipto (EUC-XX), solo exposto (C-exp-XX, EXP-XX), e Mata Atlântica (MA-XX)) (Bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima, RJ).

### **5.3. Preparo das amostras**

#### **5.3.1. Amostras Biológicas**

As amostras de esterco de gado e serapilheira foram homogeneizadas e secas em estufa de circulação (60° C; 72 horas) e moídas em moinho de facas.

#### **5.3.2. Amostras de sedimento e solo**

Das amostras úmidas, foram retiradas alíquotas e estas armazenadas em tubos de polietileno (volume de 2 mL), para análise de granulometria. Alíquotas foram liofilizadas e o teor de água das amostras calculado por diferença gravimétrica, antes e após liofilização. Após a liofilização, as amostras foram separadas em frações menores que <2mm, destorroadas e pulverizadas em moinho de bolas.

#### **5.3.3. Extratos Aquosos (Fração dissolvida)**

Os extratos aquosos são utilizados na estimativa do potencial de liberação de solutos para águas naturais (Tao & Lin, 2000). Variáveis como a capacidade de sorção, volume de água entre os poros dos solos e sedimentos, afinidade do material com o solo e a concentração de material dissolvido podem influenciar a liberação de material/elementos para os corpos d'água (Silva, 2009). Essa metodologia já foi utilizada com sucesso em outros estudos, que visavam conhecer a liberação de elementos eutrofizantes em amostras de solo (Silva, 2009; Lemos, 2009; Penha, 2011).

Para produzir os extratos aquosos, foram incubados 30 gramas de amostra: 200 mL de água ultrapura (pH~6), por um período de 24 horas (temperatura ambiente). Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas (velocidade = 2800 rpm; temperatura=25°C; tempo=20 minutos). Os sobrenadantes filtrados em filtros de acetato de celulose 0,2µm e alíquotas foram separadas para diferentes análises.

## 5.4. Análises Laboratoriais

### 5.4.1. Área Superficial e Granulometria

Para as análises de granulometria, as amostras brutas foram separadas em tubos de polietileno e analisadas no Laboratório de Ciências Ambientais. Para a análise granulométrica, cerca de 1g de sedimento úmido foi adicionada ao granulômetro a laser (SALD 3101, Laser Diffraction Particle Size Analyser, Shimadzu). As frações granulométricas foram classificadas obedecendo a escala do MIT e a metodologia da ABNT-NBR 7181, compreendem o conjunto de partículas, cujas dimensões estão classificadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Diâmetro de partículas quanto à escala granulométrica do MIT utilizada na análise de granulometria.

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>
<b>Pedregulho</b>	>2,0
<b>Areia Grossa</b>	0,6-2,0
<b>Areia Média</b>	0,2-0,6
<b>Areia Fina</b>	0,06-0,2
<b>Silte</b>	0,002-0,06
<b>Argila</b>	<0,002

As medidas de área superficial mineral foram determinadas pelo analisador de área superficial (Nova Quantacrome 1200 A), utilizando-se como gás adsorbato o nitrogênio e o algoritmo usado foi baseado no “*Multipoint Bet Method*” (Brunauer *et. al.*, 1938), nas amostras liofilizadas e calcinadas em MUFLA (480°C, 16h). Para confirmar a exatidão do método, foi utilizado padrão certificado externo (Surface Area Reference Material, cal N° 2009,

QuantaChrome Instruments; ASS= 31,82m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) com uma recuperação de 95% (31,34 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

#### **5.4.2. Carbono Orgânico, Nitrogênio Total e Matéria Orgânica**

O carbono orgânico e o nitrogênio foram determinados em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II), seguindo metodologia descrita por seguiu metodologia descrita por Hedges & Stern (1984). O limite de detecção do método para o carbono orgânico foi de 0,02% e para nitrogênio total, foi de 0,05%. O coeficiente de variação obtido para as réplicas analíticas foi inferior a 5%. Os resultados são expressos em percentagem de carbono por peso seco.

O teor de matéria orgânica foi calculado através da diferença entre o peso anterior e posterior a calcinação das amostras de sedimento e solo. A calcinação consiste na retirada da matéria orgânica através da exposição da amostra a altas temperaturas, somente restando a fração mineral dos solos e sedimentos.

### **5.5. Determinação de mercúrio total**

#### **5.5.1. Extratos Aquosos**

As concentrações de mercúrio total em extratos aquosos foram determinadas utilizando-se metodologia adaptada de Kopp *et al.*, (1994). À uma alíquota de 20 mL de amostra, adicionou-se 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> e 2,5 mL KMnO<sub>4</sub> (5%). Aqueceu-se em banho maria a 60°C durante 60 minutos (foi utilizado dedos-frios nos tubos, para evitar perdas por evaporação). A oxidação de todo o mercúrio a Hg<sup>2+</sup> da amostra foi garantida pelo excesso de permanganato em meio ácido, após o término da digestão. Esperou-se esfriar e titulou-se com uma solução de cloridrato de hidroxilamina à 12% e filtra-se em papel Whatman 40.

A leitura das amostras foi feita em ICP-AES (Varian, modelo Liberty Series II) com gerador de vapor de hidretos (VGA), com limite de detecção de 1 ng/mL.

Uma segunda leitura foi realizada, utilizando-se a mesma metodologia (Kopp *et al.*, 1994), porém no aparelho QuickTrace M-7500 da CETAC, que possui menor limite de detecção (0,01 ng.mL<sup>-1</sup>).

### **5.5.2. Solos e Sedimentos**

Para determinação do mercúrio total nas amostras de solo e sedimento, 1,0g de amostra sofre digestão pela adição de 2 mL de água Mili-Q e 5 mL de água régia (3 HCl: 1 HNO<sub>3</sub>), aquece-se em bloco-digestor com dedo frio a 60°C durante 5 minutos. Depois de esfriar, adiciona-se 5 mL de água Mili-Q e 10mL de solução de KMnO<sub>4</sub> à 5%, e aquece-se novamente em banho-maria a 60°C durante 15 minutos. Espera-se esfriar e titula-se com uma solução de cloridrato de hidroxilamina à 12%. Filtra-se em papel Whatman 40. Finalmente, afere-se com água mili-Q até 25 mL, seguindo metodologia descrita por Bastos *et al.* (1998). Para maior precisão da metodologia empregada, foram feitas triplicatas a cada 20 amostras, sendo o coeficiente de variação analítico entre as réplicas inferior a 10% e a validação da metodologia foi realizada através do uso de padrão certificado externo (*Estuarine Sediment, 1646a*) com uma recuperação de 90%. O limite de detecção para a técnica utilizada foi de 0,2 ng.g<sup>-1</sup>.

### **5.5.3. Matrizes Biológicas**

As amostras foram secas em estufa de circulação (60°C, 24horas) e trituradas com o auxílio de um moinho de facas. Para a análise de mercúrio total, a digestão ácida do Hg total na fração folhas da serapilheira foi utilizada uma metodologia modificada dos trabalhos Silva-Filho *et al.*(2006), Rea *et al.*(2002) e Sheehan *et al.*(2005), ocorrendo em sistema microondas modelo Mars Xpress (CEM) (5 min de Ramp.; 25 min de Hold; 95°C;1600 W), onde em 0,2g de amostra foi adicionado 4mL de água UltraPura, 2 mL de água

oxigenada e 6mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>. Para avaliar a exatidão da metodologia empregada, foram feitas triplicatas a cada 20 amostras, sendo o coeficiente de variação analítico entre as réplicas inferior a 10% e a exatidão calcula através do uso de padrão certificado externo (*Apple Leaves*) com uma recuperação de 92%. O limite de detecção para essa técnica foi de 2,5 ng.g<sup>-1</sup>.

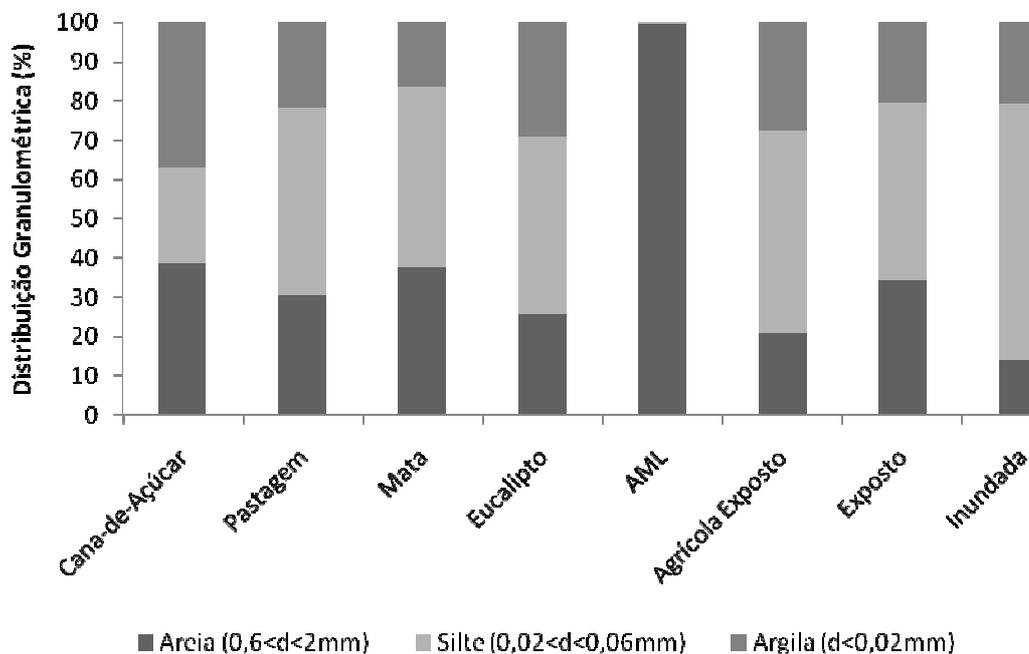
## **5.6. Tratamento Estatístico**

Como tratamento estatístico dos dados foi realizado uma correlação não paramétrica de Spearman ( $p < 0,05$ ), para verificar a existência de relação entre as variáveis analisadas. O método de análise de componentes principais (PCA) foi realizado para agrupar os solos com características químicas e físicas semelhantes. As duas análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa *STATISTICA FOR WINDOWS 7.0*.

## 6. Resultados

### 6.1. Solos

Na distribuição granulométrica das amostras de solo (Figura 7), observou-se uma maior participação de partículas mais finas (frações silte-argilosa,  $d < 63\mu\text{m}$ ) na maioria das amostras, com percentual variando de 61% a 86%, e o maior valor em amostras de área inundada. Contrariamente, as amostras da área marginal da Lagoa (AML) tiveram baixo percentual médio de partículas finas (0,4%), predominando (>99%) as frações de areia grossa+média+fina,  $0,06 < d < 2\text{mm}$ .



**Figura 7.** Distribuição granulométrica média (%) das amostras de solo com diferentes usos do solo da Bacia de Drenagem do rio Imbé Lagoa de Cima (RJ).

A área superficial média dos solos coletados das diferentes paisagens seguiu a seguinte ordem crescente: AML ( $6,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); cana-de-açúcar ( $28,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); área inundada ( $32,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), mata ( $36,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); eucalipto ( $39,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); pastagem ( $41,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); solo agrícola exposto ( $45,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); solo exposto ( $64,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

A concentração média de carbono orgânico apresentou, em ordem crescente, a seguinte distribuição de valores: AML (0,2%); solos expostos (0,5%); cana-de-açúcar (1,3%); eucalipto (1,8%); solo agrícola exposto (2,1%); mata (3,0%); pastagem (3,4%) e área inundada (6,3%). Em relação ao teor de matéria orgânica (Tabela 3), o menor valor médio foi observado no solo de AML (0,90%), enquanto o maior valor em solos inundados (18,7%).

Para as concentrações de nitrogênio, os solos expostos e AML apresentaram valores abaixo do limite de detecção (0,02%). Nas demais amostras dessa matriz, os valores médios variaram entre 0,09% e 0,5%, sendo o maior valor em áreas inundadas (0,5%) e o menor em plantios de cana-de-açúcar (0,09%).

**Tabela 3.** Concentração média, desvio padrão e coeficiente de variação do teor de matéria orgânica (%) e carbono orgânico(%).

	<b>Matéria Orgânica (%)</b>	<b>Nitrogênio Total (%)</b>	<b>Carbono Orgânico (%)</b>
<b>Cana-de-Açúcar</b>			
Média	6,6	0,1	1,3
DP	3,6	0,04	0,3
CV (%)	55	45	22
<b>Pastagem</b>			
Média	14,6	0,3	3,4
DP	8,9	0,2	2,8
CV (%)	61	83	80
<b>Mata</b>			
Média	12,1	0,2	3,0
DP	3,3	0,1	1,0
CV (%)	27	42	34
<b>Eucalipto</b>			
Média	8,3	0,1	1,8
DP	0,9	0,05	0,3
CV (%)	11	40	19
<b>AML</b>			
Média	0,9	0	0,1
DP	0,3	0	0,1
CV (%)	33	0	40
<b>Agrícola Exposto</b>			
Média	11,4	0,2	2,1
DP	5,9	0,1	0,5
CV (%)	52	38	26
<b>Solo Exposto</b>			
Média	12,0	0	0,5
DP	0,2	0	0,1
CV (%)	2	0	15
<b>Inundada</b>			
Média	18,7	0,5	6,2
DP	9,1	0,2	2,5
CV (%)	49	39	41

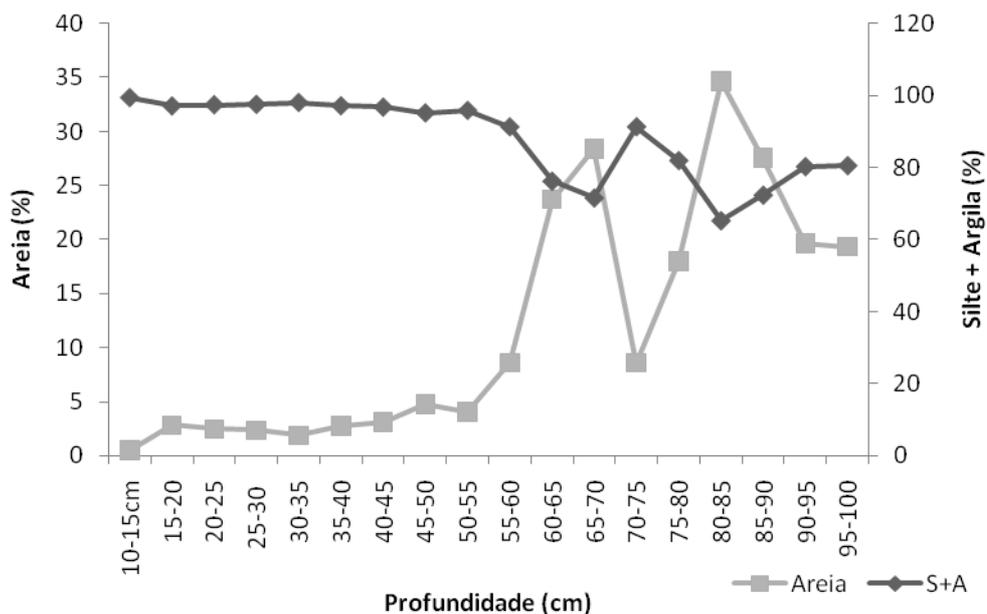
Nos solos (Tabela 4), a distribuição das concentrações de mercúrio total (HgT) variaram de 3,5 ng.g<sup>-1</sup> a 210,4 ng.g<sup>-1</sup>, correspondendo as amostras de AML e solo agrícola exposto, respectivamente.

**Tabela 4.** Média, mediana e coeficiente de variação de Hg Total (ng.g<sup>-1</sup>) dos solos de diferentes paisagens da Bacia de Drenagem do rio Imbé.

Solo	Hg (ng.g <sup>-1</sup> )		
	Média	Mediana	C.V. (%)
<b>Cana</b>	97,3	100,4	± 22,02
<b>Pastagem</b>	77,1	65,1	± 50,22
<b>Mata</b>	87,6	90,9	± 31,23
<b>Eucalipto</b>	111,6	111,9	± 20,32
<b>Areia</b>	5,5	5,5	± 51,41
<b>Solo Agrícola Exposto</b>	136,3	140	± 55,71
<b>Solo Exposto</b>	68,2	68,2	± 44,04
<b>Inundada</b>	112,6	126,9	± 50,14

## 6.2. Sedimentos e Testemunho Sedimentar

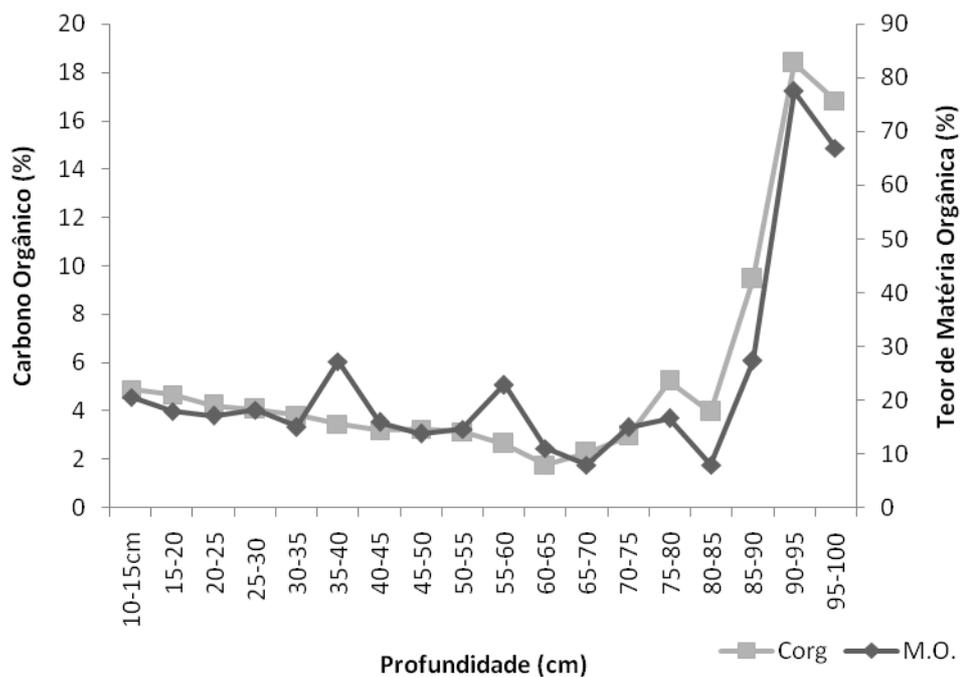
No testemunho sedimentar foi observado a presença, em maior quantidade, de partículas finas (Figura 8), principalmente nos estratos mais superficiais. Com o aumento da profundidade, as frações de areia tornam-se mais presentes (a partir do estrato de 60 centímetros), com percentuais entre 11 e 34%.



**Figura 8.** Distribuição das frações de areia e silto-argilas no testemunho sedimentar da Lagoa de Cima.

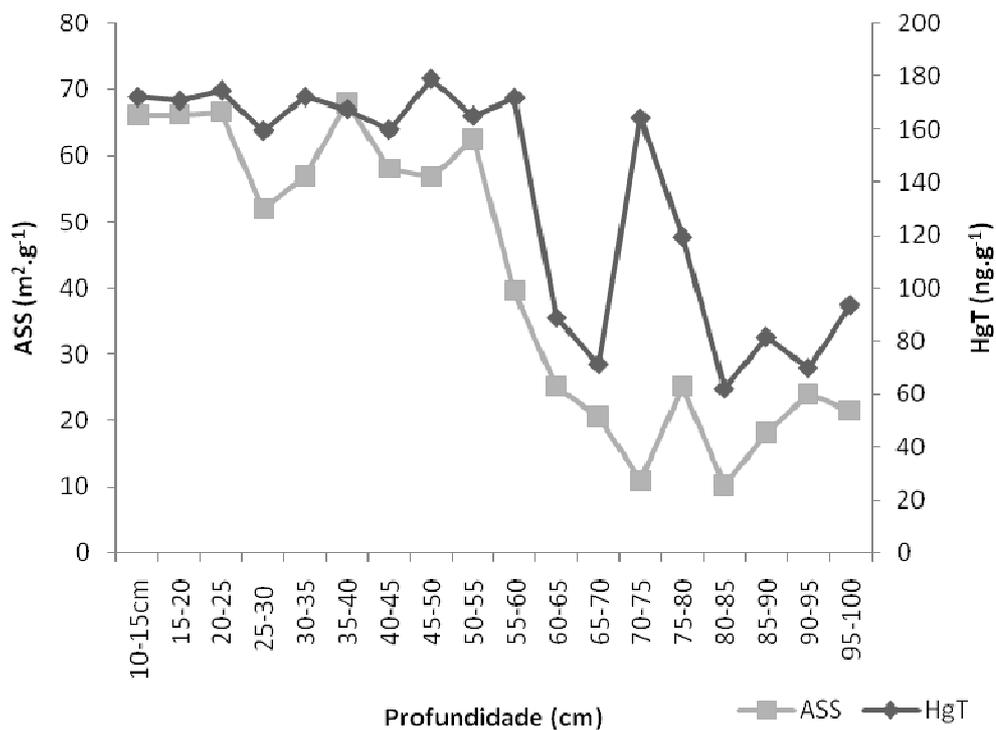
A área superficial apresentou valores mais altos (variando entre 52,0 e 68,0  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) nos estratos até 50 centímetros e a partir dessa profundidade, os valores diminuíram, variando de 10,2 a 39,6  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

As concentrações de carbono orgânico (Figura 9) variaram de 1,8% a 18,4%, sendo os maiores valores foram encontrados nos estratos mais profundos. Da mesma forma, o teor de matéria orgânica apresentou maior valor na mesma profundidade, com valores variando entre 7,9% a 77,5%. O nitrogênio total variou de 0,12% a 0,51%.



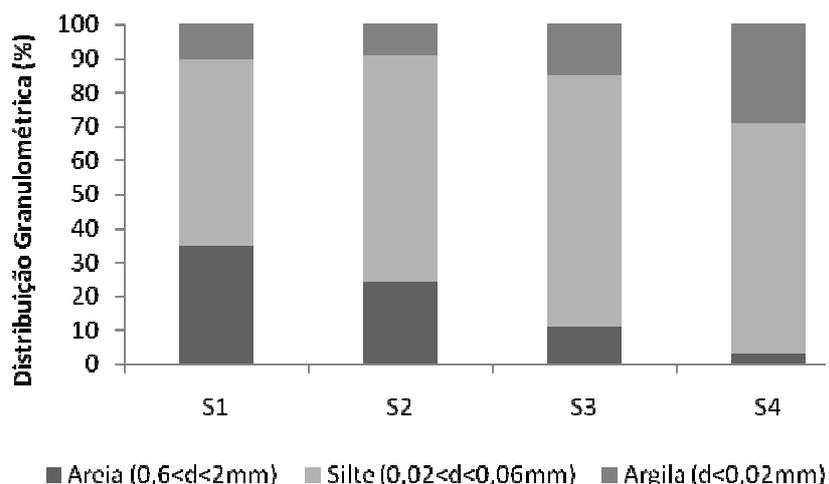
**Figura 9.** Concentrações de carbono orgânico e matéria orgânica no testemunho sedimentar coletado na Lagoa de Cima (RJ).

As concentrações de mercúrio variaram de  $62,1 \text{ ng.g}^{-1}$  a  $179 \text{ ng.g}^{-1}$ . Os valores mais altos se concentraram no estrato superior (Figura 10), até a profundidade de 60 cm. Porém, na profundidade de 70-75 cm a concentração desse metal torna a aumentar e decair novamente.



**Figura 10.** Distribuição de mercúrio total e área superficial do testemunho sedimentar da Lagoa de Cima

Em relação às características granulométricas do sedimento (Figura 11), observou-se um gradiente crescente das frações silto-argilosas, aumentando do ambiente lótico para o ambiente lêntico (S1=65%; S2=76%; S3=89%; S4=97%).



**Figura 11.** Distribuição granulométrica (%) dos sedimentos superficiais (S1- rio Imbé, ambiente lótico; S2- ambiente de transição lótico/lêntico; S3- entrada da Lagoa; S4-ponto central na Lagoa de Cima, ambiente lêntico).

Nos sedimentos, a área superficial variou de forma crescente: ambiente lótico ( $10,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); ambiente de transição lótico/lêntico e entrada da Lagoa ( $24,1$  e  $45,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente) e ambiente lêntico – Lagoa de Cima ( $86,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

O carbono orgânico também apresentou um padrão de variação, com o menor valor no ambiente lótico (1,0%) e o maior em ambiente lêntico (4,6%). Os teores de matéria orgânica, variando de 33,7% a 81,3%, amostra de ambiente lótico e lêntico, respectivamente. A concentração de nitrogênio total no ambiente lótico ficou abaixo do limite de detecção (0,05%), e os valores aumentam em direção à Lagoa, sendo a maior concentração em ambiente lêntico (0,43%).

Para o mercúrio, o ambiente lêntico apresentou maior concentração de mercúrio ( $227 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), os ambientes de transição lótico/lêntico, os valores intermediários ( $135$  e  $199 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e o menor em ambiente lótico ( $43,7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), confirmando o padrão já observado nas demais características analisadas.

### 6.3. Serapilheira e Esterco de Gado

As concentrações médias de carbono orgânico (Tabela 5) nas amostras biológicas variaram de 29,4% a 39,7%, encontradas nas amostras de gado e na serapilheira de eucalipto, respectivamente. Para o nitrogênio total, as concentrações variaram de 0,14% a 1,8%, nas amostras de esterco de gado e serapilheira de mata.

**Tabela 5.** Concentrações médias de mercúrio total ( $\text{ng.g}^{-1}$ ), carbono orgânico e nitrogênio (%) das amostras biológicas e coeficiente de variação.

Tipo de Matriz Biológica	Carbono Orgânico (%)	Nitrogênio (%)
Serapilheira Mata (n=15)	39,7 ( $\pm 7,3$ )	1,8 ( $\pm 19,9$ )
Serapilheira Eucalipto (n=2)	44,7 ( $\pm 1,8$ )	1,1 ( $\pm 14,9$ )
Esterco de Gado (n=5)	29,4 ( $\pm 16,4$ )	0,14 ( $\pm 9,0$ )

Os valores de mercúrio total da serapilheira de eucalipto e mata (Tabela 6) apresentaram valores médios próximos ( $26,7 \text{ ng.g}^{-1}$  e  $29,4 \text{ ng.g}^{-1}$ , respectivamente). Já a concentração média das amostras de esterco de gado foi igual a  $6,6 \text{ ng.g}^{-1}$ .

**Tabela 6.** Concentrações médias de mercúrio total ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) das amostras biológicas e coeficiente de variação.

Tipo de Matriz Biológica	Mercúrio Total ( $\text{ng.g}^{-1}$ )
Serapilheira Mata (n=15)	26,7 ( $\pm 40,4$ )
Serapilheira Eucalipto (n=2)	29,5 ( $\pm 2,2$ )
Esterco de Gado (n=5)	6,6 ( $\pm 80,3$ )

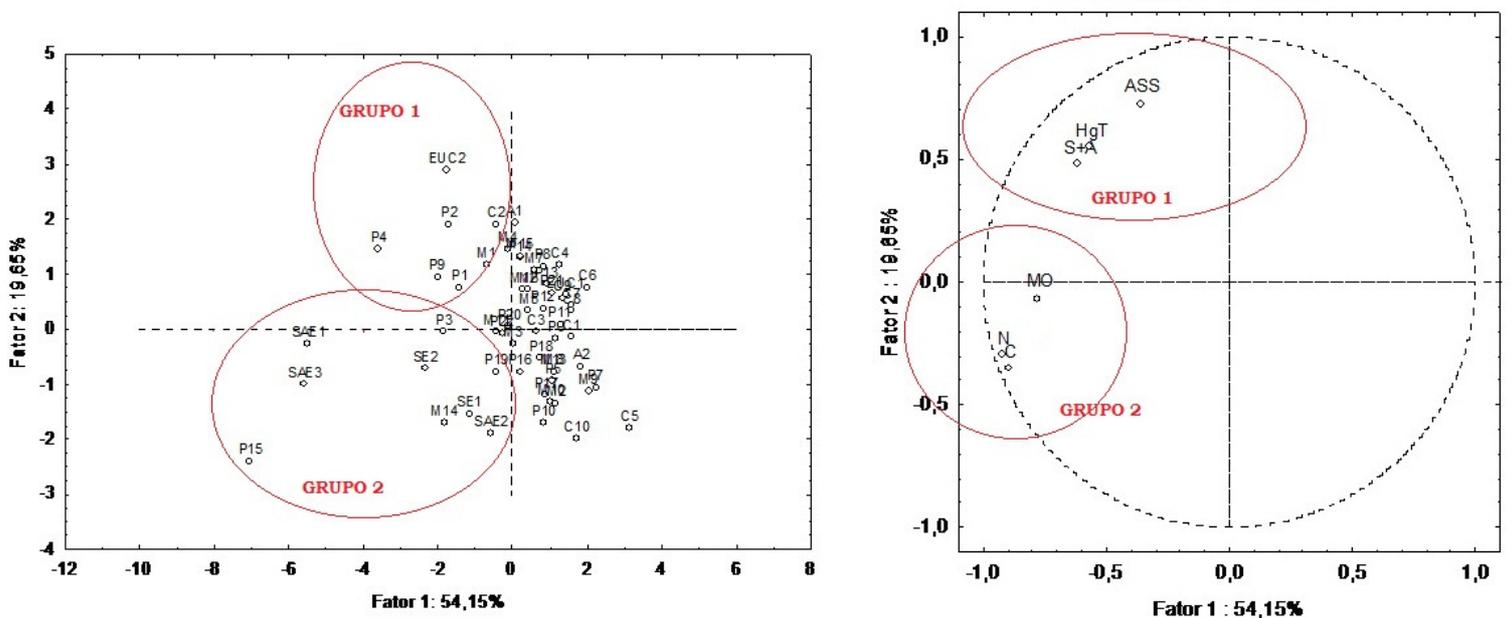
### 6.4. Extratos Aquosos

A maioria dos extratos aquosos apresentaram valores abaixo do limite de detecção ( $0,01 \text{ ng.mL}^{-1}$ ), com exceção dos extratos aquosos da serapilheira de eucalipto,  $0,08$  e  $0,05 \text{ ng.mL}^{-1}$ .

## 7. Discussão

### 7.1. Solos

O padrão de distribuição do mercúrio demonstra que as concentrações desse metal estão relacionadas principalmente com as suas características físico-químicas, corroborado pelas correlações positivas e significativas entre HgT e área superficial ( $r_s=0,38$ ;  $n=61$ ;  $p<0,05$ ), HgT e fração silto-argilosa ( $r_s=0,60$ ,  $n=61$ ;  $p<0,05$ ) e HgT e Corg ( $r_s=0,29$ ;  $n=61$ ;  $p<0,05$ ). Observando a Análise dos Componentes Principais (Figura 12), dois grupos são formados, compostos por amostras de diferentes paisagens na sua formação (Tabela 7).



**Figura 12.** Componentes principais dos solos coletados na Bacia de Drenagem do rio Imbé. (P=pasto; SAE=solo agrícola exposto; SE=solo exposto; M=mata; A=areia; C=cana-de-açúcar; EUC=eucalipto) e as variáveis analisadas nos solos do presente estudo (ASS=área superficial; MO= matéria orgânica; HgT=mercúrio total; S+A=fração silto-argilosa; N= nitrogênio total; C=carbono orgânico).

O grupo 1, formado por amostras de solo de pastagem, eucalipto, mata e cana-de-açúcar, apresentou como parâmetros a área superficial, o mercúrio total e a fração silto-argilosa. Já o segundo grupo concentrou todas as amostras de solo agrícola exposto e de solo exposto, além de algumas amostras de pastagem e

mata, sendo mais influenciado pela matéria orgânica, o nitrogênio total e o carbono orgânico.

**Tabela 7.** Amostras e parâmetros dos grupos formados na Análise dos Componentes Principais (PCA) dos solos coletados na Bacia de Drenagem do rio Imbé.

<b>Grupo</b>	<b>Amostras</b>	<b>Parâmetro</b>
<b>1</b>	Euc2, P1, P2,P4, P9, M1 e C2	ASS, HgT, S+A
<b>2</b>	SAE 1, SAE 2, SAE 3,SE 1, SE 2, P3, P19, P15, M14,	MO, N, C

As partículas finas de solos podem apresentar suportes geoquímicos, como a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, que possuem alta afinidade com o mercúrio, imobilizando-o nesses compartimentos (Boszke *et al.*, 2004). Por outro lado, as partículas grosseiras são constituídas principalmente de minerais como o quartzo (Araújo, 2011), com menor área superficial e potencial de adsorção de matéria orgânica e conseqüentemente se liga menos ao mercúrio. Inácio *et al.* (1998) ao estudarem a distribuição do mercúrio em perfis de solos (Tabela 8), encontraram uma maior concentração de mercúrio nas frações mais finas quando comparada às frações mais grosseiras (5,7 ng.g<sup>-1</sup> e 0,3 ng.g<sup>-1</sup>, respectivamente). Da mesma forma, Durão (2010) encontrou maiores concentrações de Hg nas partículas mais finas (<0,063mm). A correlação das concentrações de mercúrio com as frações silto-argilosas ( $r_s=0,60$ ) encontradas no presente estudo foi significativa, confirmando os padrões citados anteriormente.

Também estudando solos de mata da região norte do Rio de Janeiro, Bonfim *et al.* (2007) encontraram valores mais altos do que o presente estudo. Essa diferença pode ter relação com o período de coleta durante a estação úmida, que pode lavar os solos e carreando as partículas ligadas a esse metal.

**Tabela 8.** Concentrações médias de mercúrio total em solos sobre diferentes coberturas ou usos.

<b>Uso do Solo</b>	<b>Local</b>	<b>Valor Médio (ng.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Agrícola</b>	Guiyang, China	237	Deng <i>et al.</i> , (2006)
<b>Solos (próximos a indústrias)</b>	Portugal	83	Inácio <i>et al.</i> (1998)
<b>Solo Antropizado (pasto, agricultura)</b>	Região do Alto Rio Madeira	38,3	Almeida <i>et al.</i> (2009)
<b>Solos (próximo a vulcão)</b>	Japão	6,5	Tomiyasu <i>et al.</i> (2003)
<b>Solos (próximos a áreas industriais)</b>	Portugal	5,7 (fração fina); 0,3 (fração grosseira)	Inácio <i>et al.</i> (1998)
<b>Pastagem</b>	Rondônia	68,9	Almeida <i>et al.</i> (2005)
<b>Mata Atlântica</b>	Norte do RJ	126,5	Bonfim <i>et al.</i> , (2007)
<b>Mata (Amazônia)</b>	Rondônia	128	Almeida <i>et al.</i> (2005)
<b>Pastagem</b>	Alta Floresta	33,8	Lacerda <i>et al.</i> (2004)
<b>Solos Agrícolas (Valor de Interferência*)</b>	-	12.000	CONAMA (2009)
<b>Solos Agrícolas (Valor de Referência)**</b>	-	500	CONAMA (2009)
<b>Mata</b>	BDRI	87,6	Presente Estudo
<b>Pastagem</b>	BDRI	77,1	Presente Estudo
<b>Agrícola (após colheita)</b>	BDRI	136	Presente Estudo

\*Valor de Interferência - é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico.

\*\*Valor de Referência - concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo.

A correlação entre carbono orgânico e nitrogênio total em solos foi alta ( $r_s=0,98$ ), sugerindo forte associação entre estes dois elementos na forma orgânica. As concentrações médias de carbono orgânico e matéria orgânica dos solos de pastagem foram superiores às aquelas observadas em solos de

mata. A diferença nas concentrações de carbono orgânico nessas duas áreas pode ser explicada pela decomposição mais rápida das gramíneas, do que a serapilheira produzida pelas árvores superiores (Feigl *et al.*, 1995). Schweizer *et al.* (1999) encontraram diferenças na degradação de uma leguminosa (*D. ovalifolium*) com a de uma gramínea (*B. humidicola*), onde houve uma perda de 40% a 60% da biomassa, respectivamente. A grama tem o potencial de adicionar uma grande quantidade de matéria orgânica (Feigl *et al.*, 1995). Além disso, as áreas de pastagem da bacia têm características de regiões de baixada, com áreas de vegetação de floresta ao redor. Dessa forma, a matéria orgânica presente nos solos dessas áreas vegetadas pode ser lixiviada até a área de baixada, acumulando-se nesses solos. Além disso, alguns estudos relatam que o carbono do solo de pastagem tem origem da vegetação da floresta, mesmo após longos anos de atividades (Feigl *et al.*, 1995; Bonde *et al.*, 1992). Lacerda *et al.* (2004) também reportaram valores diferentes mas não significativos nas concentrações de matéria orgânica nos solos de pastagem e de mata. A importância do carbono orgânico como suporte geoquímico de mercúrio é confirmada pela diferença na correlação com esse metal ( $r_s=0,7$ ;  $n=61$ ;  $p<0,05$ ); enquanto a correlação entre a matéria orgânica e o HgT foi mais baixa ( $r_s=0,4$ ;  $n=61$ ;  $p<0,05$ ). Os valores de nitrogênio total do presente estudo estão dentro da variação encontrada para solos tropicais de 0 a 5% (Guehl *et al.*, 1998).

A concentração de mercúrio em solos de mata foi maior do que em solo de pastagem, corroborando com o que é encontrado na literatura (Almeida *et al.*, 2005; Herpin *et al.*, 2002). Na região de Alta Floresta, na Amazônia, Lacerda *et al.* (2004) também encontraram uma concentração média maior em área de mata ( $61,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ) do que em solos de pasto ( $33,8 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Da mesma forma, essa diferença também foi observada por Almeida *et al.* (2005), porém os valores foram superiores ao do presente estudo ( $127,8 \text{ ng.g}^{-1}$  para mata e  $68,9 \text{ ng.g}^{-1}$  em pastagem), devido às atividades do garimpo em toda a região Amazônica. Em áreas descobertas como a pastagem, a ausência de cobertura do solo permite que haja maior liberação do Hg para outros sistemas, através de processos como a erosão ou volatilização, do que em solos de floresta

(Fortier *et al.*, 2000). Além disso, mecanismos importantes que conectam o mercúrio atmosférico com o solo deixam de ocorrer, como a lavagem das folhas pela chuva e a deposição da camada de serapilheira (Silva-Filho *et al.*, 2006). Segundo Almeida *et al.*, (2009), o dossel das plantas também protege o solo da ação da radiação ultravioleta e do aumento da temperatura que levam a um aumento da emissão de  $\text{Hg}^0$  do solo para a atmosfera.

Os solos agrícolas analisados no presente estudo apresentaram concentrações médias altas (136  $\text{ng.g}^{-1}$  para os solos pós colheita; 97,3  $\text{ng.g}^{-1}$  e eucalipto 112  $\text{ng.g}^{-1}$ ), quando comparadas aos solos considerados neste estudo. A substituição da vegetação nativa por cultivos agrícolas parece ser um fator que contribui para a adição do mercúrio em solos com essa atividade, dado o uso de agrotóxicos em plantios ((Zoffoli *et al.*, 2013; Zheng *et al.*, 2008) e das práticas realizadas como a aeração, que revolve as camadas do solo (Béliveau *et al.*, 2009). Embora não esteja presente em altas concentrações nos agroquímicos, ainda sim essas substâncias podem apresentar traços de alguns metais pesados como o mercúrio, podendo contribuir para a adição do mesmo no sistema. Porém, as concentrações de mercúrio para esse tipo de solo foram menores do que o valor de interferência do mercúrio (12.000  $\text{ng.g}^{-1}$ ) para solos agrícolas, dado pela Resolução 420 da CONAMA (2009). Concentrações de mercúrio acima desse valor nos solos podem gerar riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

O processo de erosão em solos carrega partículas que estão associadas ao Hg e são transportadas até rios e/ou depositadas em lagos, onde as condições biogeoquímicas podem favorecer a ocorrência da metilação. A concentração de HgT no ponto central da Lagoa foi de 227  $\text{ng.g}^{-1}$ . Em estudo anterior, Sousa *et al.* (2004) também no ponto central da Lagoa encontraram uma concentração de 112  $\text{ng.g}^{-1}$ . Possivelmente, a contínua retirada da mata nativa para o uso de pastagens, assim como o abandono das áreas de cultivo de cana-de-açúcar e posterior transformação para o mesmo fim, podem ser alguns dos fatores relacionados ao aumento da concentração de mercúrio nesse ambiente. Áreas inundadas são regiões ao redor da Lagoa de Cima que, durante a época chuvosa, são alagadas por um período de tempo. Essas áreas

são importantes na imobilização do mercúrio, atuando como sumidouro temporário desse metal, pois ocorrem processos de deposição e acumulação de material particulado fino em suspensão na água, além de possuir vários suportes geoquímicos (matéria orgânica, por exemplo) importantes na adsorção de metais (Almeida & Souza, 2008). Em estudo realizado na região marginal do rio Paraíba do Sul (Tabela 8), a concentração média de Hg para essas áreas foi menor ( $95,5 \text{ ng.g}^{-1}$ ) do que a do presente estudo. As características dessas regiões de deposição são próprias para cada local devido a fatores como a biota da área e a presença de matéria orgânica, entre outros (Marins *et al.*, 1998).

Para melhor comparação das amostras, as concentrações de mercúrio foram normalizadas pelas suas áreas superficiais (Tabela 9), retirando assim a influência das partículas finas nas concentrações de mercúrio dessas matrizes. Mesmo normalizados, a hierarquia de concentração entre os sistemas se manteve, conservando os maiores valores nas áreas agrícolas e inundadas.

**Tabela 9.** Valores normalizados de mercúrio total e concentrações de mercúrio em solos sobre diferentes paisagens.

<b>Uso do Solo</b>	<b>Valor normalizado (HgT/ASS)</b>	<b>Concentrações de Mercúrio (ng.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Cana</b>	3,8	136
<b>Inundada</b>	3,5	112
<b>Eucalipto</b>	2,9	111
<b>SAE</b>	2,8	97
<b>Mata</b>	2,7	87
<b>Pastagem</b>	2,0	77
<b>SE</b>	1,0	68
<b>AML</b>	0,8	5

## 7.2. Sedimentos e Testemunho Sedimentar

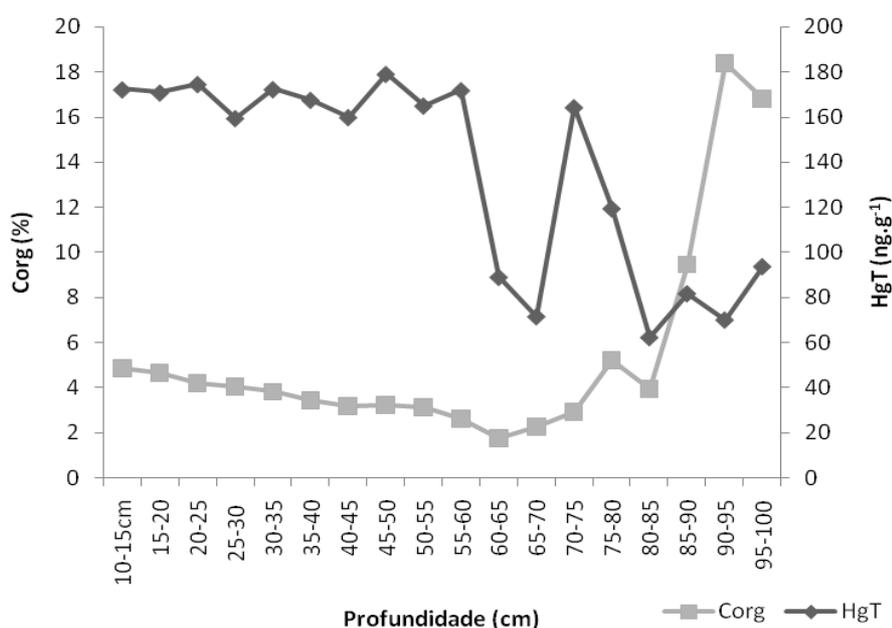
Da mesma forma que o observado neste estudo, Almeida & Souza (2008) encontraram uma maior presença de partículas finas (<63  $\mu\text{m}$ ) em áreas de sedimentação e conseqüentemente de menor hidrodinâmica. Por outro lado, Assim, os sedimentos de áreas com características lóticicas são constituídos principalmente de partículas mais grosseiras (Kersten & Smedes, 2002).

A alta concentração de mercúrio no sedimento pode estar relacionada com a entrada recente de mercúrio para esse sistema. Quando comparado aos valores encontrados por Sousa *et al.* (2004) para a mesma Lagoa (158  $\text{ng.g}^{-1}$ ), os observados no presente estudo foram maiores, podendo estar relacionados com a intensa conversão de solos de mata em pastagem que aumenta a lixiviação de nutrientes e metais para os corpos d'água, como argumentam Almeida *et al.*, (2005), em estudo realizado na Amazonia. A discussão do teor de Hg em testemunhos sedimentares proposta por Sousa *et al.*, (2004)\_ em algumas lagoas situadas no norte fluminense, reforça a presença do elemento na bacia do rio Imbé, uma vez que as mais altas concentrações foram encontradas na Lagoa de Cima, nos estratos sedimentares mais próximos à superfície ou na interface sedimento-água.

Em estudo realizado por Silva (1999), a autora encontrou uma maior concentração de Hg nos estratos mais superficiais do testemunho sedimentar coletado no ponto central do referido sistema. Segundo a autora, esses resultados refletiam o uso de compostos mercuriais na região em período relativamente recente à realização do estudo. No entanto, um segundo pico de concentração relativamente alto de mercúrio foi também encontrado em uma camada mais profunda, justificado por atividades de garimpo e uso de agrotóxicos (fungicida organomercurial) no final da década de 70.

A presença de frações silto-argilosas em maior quantidade nos estratos superficiais do testemunho aumenta a área superficial, corroborado pela correlação encontrada para essas duas variáveis ( $r_s=0,83$ ;  $n=24$ ;  $p<0,05$ ). A presença de frações mais grosseiras nos estratos mais profundos (a partir dos 65cm) pode ter relação com o período de desmatamento intenso ocorrido durante o período do pró álcool, onde as vegetações nativas foram substituídas

por plantios de cana-de-açúcar, carregando para a Lagoa grandes quantidades de solo. O testemunho sedimentar não apresentou uma correlação positiva entre as concentrações de carbono orgânico e mercúrio total (Figura 13). Assim, nesse estudo, o  $C_{org}$  não foi um suporte geoquímico para o mercúrio nesses sedimentos. Como foi avaliada apenas a concentração de mercúrio total, não se pode saber qual suporte geoquímico pode estar ligado mais fortemente ao mercúrio, onde outros compostos podem estar atuando, como por exemplo o ferro. Os valores mais altos de  $C_{org}$  foram encontrados nos estratos mais profundos (entre 90 e 100 cm), enquanto para o mercúrio, as concentrações mais altas entre os estratos na profundidade de 10 a 60 cm. Esses estratos mais profundos tinham como característica uma coloração mais escura e uma grande quantidade de material vegetal em decomposição. A área superficial teve uma correlação significativa com o mercúrio total ( $r_s=0,74$ ;  $p<0,05$ ;  $n=17$ ).



**Figura 13.** Concentração de mercúrio total (ng.g<sup>-1</sup>) e carbono orgânico (%) no testemunho sedimentar da Lagoa de Cima.

Ao serem normalizados pela área superficial, não foi observado o mesmo gradiente de variação (S1- 4,3; S2-5,6; S3- 4,3; S4-2,6). O maior valor foi encontrado na região de transição lótico/lêntico, podendo ter relação com a

presença de um banco de macrófitas na entrada da Lagoa, que pode diminuir o hidrodinamismo, aumentando a sedimentação nesse local.

### **7.3. Serapilheira e Esterco de Gado**

As concentrações de mercúrio na serapilheira do presente estudo não foram altas, principalmente por não haver fontes emissoras de mercúrio próximas a Bacia. Esses baixos valores podem estar relacionados com as coletas das amostras terem sido realizadas durante o período úmido, época na qual ocorrem chuvas que podem lavar o mercúrio presente na superfície das folhas das copas das árvores e também da serapilheira no chão.

Fragoso (2010), ao estudar a concentração de mercúrio na serapilheira de três espécies de manguezal (*A. germinans*, *L. racemos* e *R. mangle*) do rio Paraíba do Sul, verificou uma maior concentração na serapilheira da *A. germinans* ( $53 \text{ ng.g}^{-1}$ ), relacionando esse resultado com as características morfológicas das folhas e fisiológica da planta, sendo classificada como uma planta acumuladora de elementos essenciais e não essenciais. Mesmo em ecossistemas diferentes, mas na região Norte Fluminense, as concentrações encontradas no presente estudo e no de Fragoso (2010) são baixas quando comparadas ao de estudos realizados em áreas com emissão contínua ou recente de mercúrio atmosférico (Tabela 10).

Ao analisar a serapilheira de floresta de Mata Atlântica próxima à área industrial, Silva-Filho *et al.* (2006) encontraram valor médio de  $131 \text{ ng.g}^{-1}$ , relacionado principalmente às emissões atmosféricas do mercúrio pelas indústrias. Da mesma forma, Teixeira (2008) verificou altas concentrações na serapilheira de Mata Atlântica, cujo mercúrio atmosférico é oriundo das emissões antrópicas da Baixada Fluminense, cujas cidades tiveram os seus índices de qualidade de ar classificados como má ou inadequada durante o ano de estudo (FEEMA, 2006), além da contribuição da Região Metropolitana ser considerada um dos locais com maior quantidade de carros, indústrias e de fontes emissoras do país.

A serapilheira é considerada como a principal forma de entrada de matéria orgânica para o solo, liberada principalmente via decomposição. A qualidade da serapilheira é um dos fatores que influencia a decomposição das folhas, podendo ser avaliada pelo seu conteúdo nutricional (Lavile *et al.*, 1993). Uma baixa concentração de nitrogênio e fósforo em relação ao carbono pode influenciar a decomposição da serapilheira. A razão C:N da serapilheira de mata foi menor do que a de eucalipto (22 e 40, respectivamente), assim, a serapilheira de mata tem uma qualidade maior do que a de eucalipto, podendo liberar um maior teor de matéria orgânica para os solos. Essa afirmativa é confirmada pelas maiores concentrações de matéria orgânica e  $C_{org}$  nos solos de mata em relação aos de eucalipto.

No presente estudo, a concentração de nitrogênio na serapilheira foi baixa nas folhas de eucalipto, quando comparadas às folhas de mata. Em estudo realizado por Mazurec (2003), analisando o conteúdo nutricional da serapilheira de diferentes vegetações da Bacia do Imbé, encontrou um valor maior de nitrogênio em serapilheira de outros cultivos (cultivos de cana e gramíneas) do que em mata. Em áreas de mata, a serapilheira é mais diversificada e a biomassa fornecida ao sistema de decomposição de mata se diferencia das demais vegetações.

**Tabela 10.** Concentrações de mercúrio em serapilheira de diferentes ecossistemas.

Local	Espécie/ tipo de vegetação	Parte Analisada	HgT (ng.g <sup>-1</sup> )	Referência
<b>Manguezal do RPS</b>	Espécies de Mangue ( <i>A. Germinans</i> )	Folhas da serapilheira	53	Fragoso, (2011)
<b>Ilha Grande</b>	Mata Atlântica	Todas as frações de serapilheira	131	Silva-Filho <i>et al.</i> (2006)
<b>Parque Estadual da Pedra Branca</b>	Mata Atlântica	Todas as frações de serapilheira	237	Teixeira, (2008)
<b>Europa Central</b>	Floresta Boreal (coníferas)	Todas as partes da serapilheira	70	Schwesig & Matzner (2000)
<b>BDRI</b>	Eucalipto	Todas as frações de serapilheira	29,5	Presente Estudo
<b>BDRI</b>	Mata Atlântica	Todas as frações de serapilheira	26,7	Presente Estudo

Segundo Nicholson *et al.* (1998), as principais fontes de metais na agricultura são a deposição atmosférica, o esterco animal e agrotóxicos, porém existem poucas informações sobre as concentrações de metais em esterco animal. Lupascu *et al.* (2009) não encontraram contaminação no esterco por nenhum metal analisado. A maior parte do metal presente nas fezes dos animais tem origem na sua alimentação (Nicholson *et al.*, 1999). A alimentação do gado se divide em ração e espécies de gramíneas. Nessas espécies vegetais, a maior concentração de mercúrio é encontrada nas raízes (Schwesig & Krebs, 2003), o que pode explicar a baixa concentração de Hg nessa matriz: o gado se alimenta de gramíneas com baixa concentração de mercúrio em suas folhas, que reflete na baixa concentração do esterco de gado que produzem. Outra explicação pode ser a de que ao longo do processo digestivo, o mercúrio se bioacumularia no gado, eliminando baixas quantidades desse metal nas fezes. Porém essa hipótese é nula, tendo em vista que estudos realizados tanto em áreas rurais e com a presença de mineração não encontraram concentrações de mercúrio no tecido (músculo, fígado e rim) de gado que pudessem levar a um risco à saúde humana ou do animal (Alonso *et al.*, 2003; Zarski *et al.*, 1997; Kottferová & Koréneková, 1995).

#### 6.4. Extratos Aquosos

Somente os extratos aquosos de serapilheira de eucalipto apresentaram valores detectáveis de mercúrio total. Isso pode ter relação com a idade foliar dessa vegetação, pois o eucalipto tem folhagem persistente, o que pode fazer com que suas folhas fiquem mais tempo expostas ao mercúrio atmosférico. Além disso, os plantios de eucalipto são freqüentemente atacados por pragas, com destaque para os himenópteros (formigas cortadeiras, principalmente) de forma intensa (Souza-Souto *et al.*, 2007). O uso de pesticidas nesses cultivos pode adicionar metais no solo e nas folhas de eucalipto, contribuindo para os altos valores de mercúrio nessas matrizes.

Outra explicação seria que o mercúrio em ambiente aquático, estaria ligado principalmente à fração particulada e em baixas concentrações na forma dissolvida. Na fração dissolvida, o mercúrio encontra-se complexado a compostos orgânicos em solução, como as substâncias húmicas, enquanto na fração particulada, o mercúrio está associado a minerais (argila e silte, por exemplo), microorganismos, partículas orgânicas e inorgânicas, que quando em suspensão, tende a sedimentar. A distribuição do mercúrio nas fases dissolvida e particulada afeta a toxicidade, transporte e a absorção de mercúrio em águas continentais (Barbiaz *et al.*, 2001). Quando ligada à fração particulada, a toxicidade do mercúrio para a biota é reduzida (Salomons *et al.*, 1995), isso porque a fração dissolvida é a mais facilmente incorporada pela biota ou seja, a mais biodisponível (Lacerda & Malm, 2008).

## **8. Conclusão**

As concentrações encontradas nas matrizes ambientais estudadas no presente estudo foram menores que os limites de contaminação para o mercúrio, assim, os solos e sedimentos da Bacia não estão contaminados.

Os solos, com exceção dos agrícolas, não apresentaram uma distribuição de mercúrio relacionada à paisagem/uso do solo, mas sim pelas características físico químicas dessa matriz, principalmente pela presença de frações silto-argilosas. Para os sedimentos, o ambiente lântico apresentou as maiores concentrações de mercúrio.

A serapilheira de eucalipto se apresentou como a matriz que mais pode contribuir com mercúrio em episódios de chuva.

## 9. Referências

Abreu, P. S. M.; Kristosch, G. C. (2008). Políticas públicas com ênfase nas unidades de conservação de Campos dos Goytacazes. *Revista Perspectiva Online*, 2(7): 130-140.

Almeida, M. D.; Lacerda, L. D.; Almeida, R.; Oliveira, R. C.; Bastos, W. R.; Marins, R. V. (2009). Degassing de mercúrio em solo de floresta e pastagem em Candeia do Jamarí-RO. *Geochimica Brasiliensis*, 23(1): 151-158.

Almeida, M. G.; Souza, C. M. M. (2008). Distribuição espacial de mercúrio espacial de mercúrio total elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da Bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 22(3) 140-158.

Almeida, M. D.; Lacerda, L. D.; Bastos, W. R.; Herrmann, J. C. (2005). Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondônia, Western Amazon, Brazil. *Environmental Pollution* 137, 179-186.

Almeida, M.D., Lacerda, L.D., Temmer, C., Caba, A., Bastos, W. (2004). Gaseous mercury emission fluxes over different soil use in the Amazon. *Proceedings of the 4th International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries*, Búzios, Brazil, pp. 34–36.

Alonso, M. L.; Benedito, J. L.; Miranda, M.; Castillo, C.; Hernández, J.; Shore, R. F. (2003). Mercury concentrations in cattle from NW Spain. *Science of the total environment*, Vol. 302, 93-100.

Araújo, B. F. (2009). Distribuição de Hg Total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos de fundo na interface

continente-oceano. Dissertação de mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, 89p.

Bastos W.R., Malm O., Pfeiffer W.R.; Clearly D. (1998). Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. *Ciência e Cultura*. 50(4): 255-260.

Babiarz, C. L.; Hurley, J. P.; Benoit, J. M.; Shafer, M. M.; Andren, A. W.; Webb, D. A. (1998). Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watershed. *Biogeochemistry*, 41:237-257.

Béliveau, A.; Lucotte, M.; Davidson, R.; Lopes, L. O. C.; Paquet, S. (2009). Early Hg mobility in cultivated tropical soils one year after slash-and-burn of the primary forest, in the Brazilian Amazon. *Science of the total environment*, 407, 4480-4489.

Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F. (2004) O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química. Nova*, Vol. 27, (4): 593-600.

Bonde, T.A.; Christensen, B.T.; Cerri, C. C. (1992). Dynamics of soil organic matter as reflected by natural <sup>13</sup>C abundance in particle size fractions of forested and cultivated oxisols. *Soil Biol. Biochem.*, 24:275-277.

Bonfim, T.; Santos, G. C. C.; Machado, A. L. S.; Villela, D. M.; Nascimento, M. T.; Carvalho, C. E. V.; Matschullat, J. (2007). Total Mercury distribution in soils of Atlantic Rainforest fragments in Rio de Janeiro State, Brazil. *Z. geol. Wiss., Berlin* 35(6): 343 – 348.

Boszke, L.; Kowalski, A.; Siep AK, J. (2004). Grain size partitioning of mercury in sediments of Middle Odra River (Germany/Poland). *Water, Air & Soil Pollution*, 159: 125-138.

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-19.

Câmara, V. M.; Campos, R. C.; Perez, M. A.; Tambelini, A. T.; Klein, C. H. (1986). Teores de mercúrio no cabelo: um estudo comparativo em trabalhadores da lavoura de cana-de-açúcar com exposição pregressa aos fungicidas organo-mercuriais no município de Campos – RJ. *Cadernos de Saúde Pública*, RJ, 2(3): 359-371.

Câmara, V. M. (1990). O caso de Campos, RJ: Estudo do quadro de morbidade causado pela exposição pregressa dos trabalhadores após fungicidas mercuriais. In: *Riscos e consequências do uso do Mercúrio*. Hacon, S.; Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W. C.; Carvalho, D. (eds). FINEP/CNPq/MS/IBAMA, Rio de Janeiro, p: 229-246.

CONAMA – Resolução 420, 28 de Dezembro de 2009. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> . Acessado em 08/01/2013, p.81-84.

Deng, Q. J.; Song, C. R.; Xie, F.; He, J. L.; Tan, H.; Ji, Y. B.; Chen, A.N. (2006) Distribution and evaluation of heavy metals in cultivated soil of Guiyang. *Soils* 38, 53–60.

Durão, W. A. (2010). Especificação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto, Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, 142p.

Ericksen, J. A., M. S. Gustin, D. E. Schorran, D. W. Johnson, S. E. Lindberg, and J. S. Coleman. (2003). Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment* 37:1613–1622.

Feigl, B.J.; Melillo, J.; Cerri, C.C. (1995). Changes in the origin and quality of soil organic matter after pasture introduction in Rondônia (Brazil). *Plant and Soil* 175, 21–29.

Ferrara, R.; Maserti, B. E.; Andersson, M.; Edner, H.; Ragnarson, P.; Svanberg, S.; Hernandez, A. (1998). Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadén district (Spain), (32): 22, 3897–3904.

Fortier, A.H.; Forti, M. C.; Guimarães, J. R. D.; Melfi, A. J.; Boulet, R.; Espirito Santo, C. M.; Krug, F. J. (2000). Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). *The Science of the Total Environment* 260, 201-211.

Fragoso, C. P. (2010). Dinâmica temporal do mercúrio na serapilheira do manguezal da foz do rio Paraíba do Sul, RJ. Monografia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 40p.

Furl, C. (2007). History of Mercury in Selected Washington Lakes Determined from Age-Dated Sediment Cores: 2006 Sampling Results. Environmental Assessment Program, Washington State Department of Ecology, 48p.

Giardina, C. P.; Sanford, R. L.; Dockersmith, I. C.; Jaramillo, V. J. (2000). The effects of slash and burning on ecosystem nutrients during land preparation phase of shifting cultivation. *Plant Soil*, 220, 247-260.

Grigal, D. F. (2002). Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environmental Review*, 10: 1–39.

Guehl, J. M.; Domenach, A. M.; Béreau, M.; Barigah, T. S.; Casabianca, H.; Ferhi, A.; Garbaye, J. (1998) Functional diversity in an Amazonian rainforest of French Guiana. A dual isotope approach ( $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ). *Oecologia* 116:316–330.

Hanson, P.J., Lindberg, S.E., Tabberer, T.A., Owens, J.G., Kim, K.-H. (1995). Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 373–382.

Hedges, J. I. & Stern, J. H. (1984). Carbon and nitrogen determinations carbonate-containing solids. *Limnology Oceanography*, 29(3): 657-663.

Herpin, U.; Cerri, C. C.; Carvalho, M. C. S.; Markert, B.; Enzweiler, J.; Friese, K.; Breulmann, G. (2002). Biogeochemical dynamics following land use change from forest to pasture in a humid tropical area (Rondonia, Brazil) : a multi-element approach by means of XRF-spectroscopy. *The Science of the Total Environment*, 286, 97-109.

Inácio, M. M.; Pereira, V.; Pinto, M. S. (1998). Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source Estarreja, Portugal. *Geoderma*, 85, 325-339.

Kersten, M.; Smedes, F. (2002). Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 109-115.

Kopp, J. F.; Longbottom, M. C.; Lobring, L. B. (1994). Mercury in Water (Cold Vapor Technique), Revision 3.0.

Kolka, R.K., Nater, E.A., Grigal, D.F., Verry, E.S. (1999). Atmospheric inputs of mercury and organic carbon into a forest upland/bog watershed. *Water Air Soil Poll.* 113, 273–294.

Kottferová, J.; Koréneková, B. (1995). The effect of emissions on heavy metals concentrations in cattle from the area of an industrial plant in Slovakia. *Arch Environ Contam Toxicol*, 29, 400–405.

Johnson D. W. & Lindberg S. E. (1995) The biogeochemical cycling of Hg in forests—alternative methods for quantify-ing total deposition and soil emission. *Water Air Soil Pollut.* 80(1 – 4), 1069 – 1077.

Lacerda L. D.; Carvalho, C. E. V.; Rezende, C. E.; Pfeiffer, W. C. (1993). Mercury in sediments of the Paraíba do Sul River Continental Shelf, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 26 : (4), 220-222.

Lacerda, L. D.; Souza, M.; Ribeiro, M. G. (2004). The effects of land use change on Mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*, 129, 247-255.

Lacerda, L. D.; Malm, O. (2008). Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise de áreas críticas. *Revista Estudos Avançados*, 22(63): 173-190.

Lee, Y.H.; Borg, G.C.; Iverfeldt, A.; Hultberg, H. (1994). Mercury Pollution: Integration and Synthesis. Lewis Publishers, Boca Raton, USA p. 329–341.

Lemos, H. M. (2009). Estimando o conteúdo e coeficiente de sorção de C,N & P solúveis em água: solos de pastagens em uma bacia de drenagem (Rio Imbé- Lagoa de Cima, RJ). Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Norte Fluminense, 40p.

Lima, E.C.R. (1990). Riscos e conseqüências do uso do mercúrio: A situação do Rio de Janeiro In: Riscos e conseqüências do uso do mercúrio. Finep/ CNPQ/MS/ IBAMA, Rio de Janeiro, p. 268-274.

Lupascu, N.; Chirila, E.; Munteanu, M. (2009). Heavy metal contaminants in organic fertilizers. Ovidius University Annals of Chemistry. Volume 20, Number 2, pp. 232-234,

Marins, R. V.; Lacerda, L. D.; Paraquetti, H. M.; Paiva, E. C.; Villas Boas, R. C. (1998). Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, sepetiba Bay, southeastern Brazil. Bulletin of environmental contamination & Toxicology, v.61, p.57-64.

Mazurec, A.P. (2003). Alterações na matéria orgânica e na fertilidade dos solos submetidos a diferentes usos da terra: uma região de Mata Atlântica no Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 115p.

Nicholson, F.; Chambers, B.; Alloway, B.; Hird, A.; Smith, S.; Carlton-Smith, C. (1998). An inventory of the heavy metal inputs of agricultural soils in England and Wales. In: 16<sup>th</sup> World Congress of Soil Science. Montpellier, France.

Nicholson, F. A.; Chambers, B. J.; Williams, J. R.; Unwin, R. J. (1999). Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 70, 23-31.

Niu, Z.; Zhang, X.; Wang, Z.; Ci, Z. (2011). Mercury in leaf litter in typical suburban and urban broadleaf forests in China. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China.

Nóvoa-Muñoz, J. C.; Pontevedra-Pombal, X.; Martínez-Cortizas, A.; Gayoso, E. G. R. (2008). Mercury accumulation in upland acid forest ecosystems nearby a coal-fired power-plant in Southwest Europe (Galicia, NW Spain). *Science of the Total Environment*, 394(2-3): 303–312.

Penha, L. N. (2011). Estimando o conteúdo e o coeficiente de sorção de C,N & P solúveis em água: solos de pastagens em uma bacia de drenagem (Rio Imbé- Lagoa de Cima,RJ). Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Estadual Norte Fluminense, 41p.

Rea, A. W.; Lindberg, S.E.; Scherbatskoy, T.; Keller, G. J. (2002). Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. *Water Air Soil Poll*, 133:49–67

Rezende, C. E.; Ovalle, A. R. C.; Pedrosa, P.; Nascimento, M. T.; Suzuki, M. S.; Miranda, C. R. R.; Monteiro, L. R. Pedlowski, M. A. (2006). Diagnóstico ambiental da área de proteção ambiental da Lagoa de Cima. Editora Universidade Estadual Norte Fluminense. Rio de Janeiro. 148p.

Risch, M. R.; DeWild, J. F.; Krabbenhoft, D. P.; Kolka, R. K.; Zhang, L. (2011). Litterfall mercury dry deposition in the eastern USA. *Environmental Pollution*, 1-7.

Rodrigues, S.; Pereira, M.E.; Duarte, A.C.; Ajmone-Marsan, F.; Davidson, C.M.; Grcman, H.; Hossack, I.; Hursthouse, A.S.; Ljung, K.; Martini, C.; Otabbong, E.; Reinoso, R.; Ruiz-Cortes, E.; Urquhart, G.J.; Vrscaj, B. (2006). Mercury in urban soils: a comparison of local spatial variability in six European cities. *Sci. Total Environ.* 368, 926–936.

Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Heavy metal aspects of mining pollution and its remediation*, volume 52, 5-23.

Schwesig, D. & Matzner, E. (2000). Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany, *Sci. Total Environ.*, 260(1), 213–223.

Selin, N. E. (2009). Global Biogeochemical Cycling of Mercury: a review. *Annual Review of Environment and Resources*, 34:43–63.

Schroeder, W. H.; Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury – an overview. *Atmospheric Environment*, 32(5):809-822.

Schwesig, D., Krebs, O. (2003). The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil*. 253(2): 445-455.

Schweizer, M.; Fear, J.; Cadisch, G. (1999). Isotopic ( $^{13}\text{C}$ ) fractionation during plant residue decomposition and its implications for soil organic matter studies, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 1284–1290.

Sheehan, K.D.; Fernandez, I.J., Kahl, J.S.; Amirbahman, A. (2005). Litterfall mercury in two forested watersheds at Acadia National Park, Maine, USA. *Water, Air and Soil Pollution*.170: 249-265.

Silva-Filho, E. V.; Machado, W.; Oliveira, R. R.; Sella, S. M.; Lacerda, L. D. (2006). Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, Southeast Brazil. *Chemosphere* 65, 2477–2484.

Silva, A. M. G. (2009). Estimando o conteúdo e o coeficiente de sorção de C,N e P solúveis em água: solos de areias úmidas marginais à Lagoa de Cima (RJ) e região de entorno. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 38p.

Silva, M. A. L. (1999). Acumulação de sedimentos e distribuição de matéria orgânica e metais pesados em sedimentos da Lagoa de Cima, Campos. RJ. Tese de mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Brasil, 80p.

Sousa -Souto, L.; Guerra, M. B. B.; Schoereder, J. H.; Schaefer, C. E. G. R.; SILVA, W. L. (2007) Determinação do fator de conversão em colônias de *Atta sexdens rubropilosa* (Hymenoptera:Formicidae) e sua relação com a qualidade do material vegetal cortado. *Revista Árvore*, v.31, p.163-166.

Sousa, W. P.; Carvalho, C. E. V.; Carvalho, C. C. V.; Suzuki, M. S. (2004). Mercury and Organic Carbon Distribution in Six Lakes from the North of Rio de Janeiro State. Brazilian Archives of Biology and Technology. Vol.47, n. 1 : pp. 139-145.

Sousa, W.P . (2000). Determinação de mercúrio e carbono orgânico em solos e sedimentos da Região Norte do Estado do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado em Biociências e Biotecnologia, Área de Concentração: Ciências Ambientais. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Pós-graduação em Biociências e biotecnologia, UENF , CBB, LCA, 75p.

Souza, C. M. M. (1994). Avaliação ambiental dos riscos do mercúrio em áreas de garimpo de Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Tao, L.; Lin, B. (2000). Water soluble organic carbon and its measurement in soil and sediment. Water Research, 34 (5): 1751-1755.

Teixeira, D. C. (2008). Deposição do mercúrio através da serapilheira na Mata Atlântica, Parque Estadual da Pedra Branca, RJ. Dissertação de mestrado Universidade Federal Fluminense, 86p.

Tomiyasu, T.; Okada, M.; Imura, R.; Sakamoto, H. (2003). Vertical variations in the concentration of mercury in soils around Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan. The Science of the total Environment, 304, 221-230.

Zarski, T. P.; Zarska, H.; Samek, M.; Siluk, I. (1997) Mercury contamination of the tissues of cattle from various regions of Poland Ann Warsaw Agricult Univ-SGGW, Vet Med, 20, 107–111.

Zheng, Y.; Liu, Y.; Hu, He, J. (2008). Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China. Chemosphere 72, 1274–1278.

Zoffoli, H. J. O.; Amaral-Sobrinho, N. M. B.; Zonta, E.; Luisi, M.; Marcon, G.; Tólon-Becerra, A. (2013). Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. Environmental Monitoring Assess, 185:2423–2437

## 9. APÊNDICES

**APÊNDICE A.** Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de sedimentos, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.

<b>Matriz Ambiental</b>	<b>Georreferenciamento (UTM)- 24K</b>	
<b>SEDIMENTO</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Testemunho Sedimentar	239740	7590680
Sedimento (SED 01)	239718	7590674
Sedimento (SED 02)	237290	7588856
Sedimento (SED 03)	237021	7588635
Sedimento (SED 04)	232374	7587288

**APÊNDICE B.** Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos de pastagem, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.

<b>Matriz Ambiental</b>	<b>Georreferenciamento (UTM)- 24K</b>	
<b>SOLOS DE PASTAGEM</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Pasto 1	226480	7574474
Pasto 2	218793	7577072
Pasto 3	210659	7576702
Pasto 4	218215	7580870
Pasto 5	222415	7580578
Pasto 6	231798	7590536
Pasto 7	240220	7583902
Pasto 8	237425	7583810
Pasto 9	235807	7584850
Pasto 10	231798	7590536
Pasto 11	241557	7593138
Pasto 12	237644	7590466
Pasto 13	234400	7590938
Pasto 14	232309	7588250
Pasto 15	232488	7588313
Pasto 16	226151	7584025
Pasto 17	212070	7572596
Pasto 18	208295	7570194
Pasto 19	202153	7562211
Pasto 20	200084	7557052
Pasto 21	207177	7568678
Pasto 22	202987	7568146

**APÊNDICE C.** Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos agrícolas, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.

<b>Matriz Ambiental</b>	<b>Georreferenciamento (UTM)- 24K</b>	
<b>SOLOS AGRÍCOLAS</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Cana 01	236474	7592050
Cana 02	232826	7588806
Cana 03	229383	7586249
Cana 04	241183	7584616
Cana 05	238685	7584637
Cana -06	240152	7584506
Cana 07	241392	7586074
Cana 08	238797	7586003
Cana 9	233114	7592625
Cana 10	226869	7572907
Solo Exposto Agrícola 01	205714	7570150
Solo Exposto Agrícola 02	207774	7569024
Solo Exposto Agrícola 03	202154	7564421
Eucalipto 01	202239	7564488
Eucalipto 02	199119	7567780

**APÊNDICE D.** Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos de Mata Atlântica, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.

<b>Matriz Ambiental</b>	<b>Georreferenciamento (UTM)- 24K</b>	
<b>SOLOS DE MATA ATLÂNTICA</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Mata 01	231750	7590704
Mata 02	233137	7591891
Mata 03	231121	7587627
Mata 04	230537	7588029
Mata 05	228390	7586974
Mata -06	213125	7577008
Mata 07	211517	7573589
Mata 08	205714	7570150
Mata 9	207774	7569024
Mata 10	202154	7564421
Mata 11	194314	7565967
Mata 12	195435	7567116
Mata 13	195231	7566448
Mata 14	197161	7567929
Mata 15	199432	7568926

**APÊNDICE E.** Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem de solos, coletados na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.

<b>Matriz Ambiental</b>	<b>Georreferenciamento (UTM)- 24K</b>	
	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
<b>SOLOS</b>		
Areia 01	239091	7592060
Areia 02	238799	7586003
Área Inundada 01	233615	7588977
Área Inundada 02	235826	235826
Área Inundada 03	237211	7590514
Área Inundada 04	236437	7587794
Área Inundada 05	239886	7588649
Solo Exposto 01	194314	7565967
Solo Exposto 02	195435	7567116

**APÊNDICE F.** Posicionamento geográfico (UTM) dos pontos de amostragem das matrizes biológicas, coletadas na Bacia de Drenagem do Imbé – RJ.

<b>Matriz Ambiental</b>	<b>Georreferenciamento (UTM)- 24K</b>	
<b>MATRIZES BIOLÓGICAS</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Serapilheira de Mata Atlântica 01	226480	7574474
Serapilheira de Mata Atlântica 02	218793	7577072
Serapilheira de Mata Atlântica 03	210659	7576702
Serapilheira de Mata Atlântica 04	218215	7580870
Serapilheira de Mata Atlântica 05	222415	7580578
Serapilheira de Mata Atlântica 06	231798	7590536
Serapilheira de Mata Atlântica 07	240220	7583902
Serapilheira de Mata Atlântica 08	237425	7583810
Serapilheira de Mata Atlântica 09	235807	7584850
Serapilheira de Mata Atlântica 10	231798	7590536
Serapilheira de Mata Atlântica 11	241557	7593138
Serapilheira de Mata Atlântica 12	237644	7590466
Serapilheira de Mata Atlântica 13	234400	7590938
Serapilheira de Mata Atlântica 14	232309	7588250
Serapilheira de Mata Atlântica 15	232488	7588313
Serapilheira de Eucalipto 01	202239	7564488
Serapilheira de Eucalipto 02	199119	7567780
Esterco de Gado 01	226480	7574474
Esterco de Gado 02	218793	7577072
Esterco de Gado 03	210659	7576702
Esterco de Gado 04	218215	7580870
Esterco de Gado 05	222415	7580578

**APENDICE G** – Correlação de Spearman para as variáveis analisadas nos diferentes solos coletados na Bacia de Drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ), para  $p < 0,05$  os valores são considerados significativos.

	<b>Área Superficial</b>	<b>Silte + Argila</b>	<b>Matéria Orgânica</b>	<b>HgT</b>	<b>Carbono Total</b>	<b>Nitrogênio Total</b>
<b>Área Superficial</b>						
<b>Silte + Argila</b>	0,431*					
<b>Matéria Orgânica</b>	0,488*	0,517*				
<b>HgT</b>	0,389*	0,600*	0,379			
<b>Carbono Orgânico</b>	0,111	0,407*	0,669*	0,299*		
<b>Nitrogênio Total</b>	0,117	0,468*	0,680*	0,326*	0,980*	

\* correlação significativa

**APENDICE H** – Correlação de *Spearman* para as variáveis analisadas nos testemunho sedimentar coletado na Lagoa de Cima, valores para  $p < 0,05$  os valores são significativos.

	<b>Área Superficial</b>	<b>Silte + Argila</b>	<b>Teor de Água (%)</b>	<b>Matéria Orgânica</b>	<b>HgT</b>	<b>Carbono Total</b>	<b>Nitrogênio Total</b>
<b>Área Superficial</b>							
<b>Silte + Argila</b>	0,837*						
<b>Teor de Água (%)</b>	0,485*	0,569*					
<b>Matéria Orgânica</b>	0,111	0,087	0,67*				
<b>HgT</b>	0,747*	0,743*	0,211	-0,038			
<b>Carbono Total</b>	0,011	0,070	0,552*	0,684*	-0,314		
<b>Nitrogênio Total</b>	0,497*	0,574*	0,903*	0,710*	0,172	0,711*	

\* correlação significativa

**APENDICE I** – Correlação de *Spearman* para as variáveis analisadas nas amostras de serapilheira de área de Mata Atlântica e eucalipto, coletadas na Bacia de Drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ), para  $p < 0,05$  os valores são considerados significativos.

	<b>HgT</b>	<b>Carbono Total</b>	<b>Nitrogênio Total</b>
<b>HgT</b>			
<b>Carbono Total</b>	-0,002		
<b>Nitrogênio Total</b>	0,164	0,027	

**APENDICE J** – Correlação de *Spearman* para as variáveis analisadas nas amostras de esterco de gado, coletadas na Bacia de Drenagem do rio Imbé-Lagoa de Cima (RJ), para  $p < 0,05$  os valores são considerados significativos.

	<b>HgT</b>	<b>Carbono Total</b>	<b>Nitrogênio Total</b>
<b>HgT</b>			0,0001
<b>Carbono Total</b>	0,6		
<b>Nitrogênio Total</b>	0,0001	0,8	

**APENDICE L** – Granulometria (%) do testemunho sedimentar, coletado em ponto central da Lagoa de Cima.

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte-Argilosa (%)
10-15	0,5	99,5
15-20	2,8	97,2
20-25	2,4	97,6
25-30	2,3	97,7
30-35	1,8	98,2
35-40	2,7	97,3
40-45	3,1	96,9
45-50	4,7	95,3
50-55	4,0	96,
55-60	8,6	91,4
60-65	23,7	76,3
65-70	28,4	71,6
70-75	8,6	91,4
75-80	18,0	82,0
80-85	34,7	65,3
85-90	27,6	72,4
90-95	19,7	80,3
95-100	19,3	80,6