

MERCÚRIO EM COMPARTIMENTOS BIÓTICOS E ABIÓTICOS DO MANGUEZAL DA
FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL (RJ), UTILIZANDO A COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E
ISOTÓPICA DO CARBONO E DO NITROGÊNIO

CYNARA PEDROSA FRAGOSO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
DEZEMBRO DE 2013

MERCÚRIO EM COMPARTIMENTOS BIÓTICOS E ABIÓTICOS DO MANGUEZAL DA
FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL (RJ), UTILIZANDO A COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E
ISOTÓPICA DO CARBONO E DO NITROGÊNIO

CYNARA PEDROSA FRAGOSO

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

Coorientador: Dr. Marcelo Gomes de Almeida

CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
DEZEMBRO DE 2013

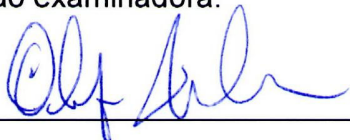
MERCÚRIO EM COMPARTIMENTOS BIÓTICOS E ABIÓTICOS DO MANGUEZAL DA
FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL (RJ), UTILIZANDO A COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E
ISOTÓPICA DO CARBONO E DO NITROGÊNIO

CYNARA PEDROSA FRAGOSO

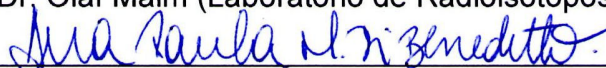
Dissertação apresentada ao Centro de
Biotecnologia e Biotecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
das exigências para a obtenção de título de
Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 02 de Dezembro de 2013

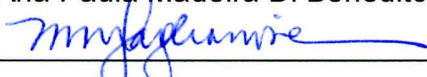
Comissão examinadora:



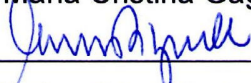
Prof. Dr. Olaf Malm (Laboratório de Radioisótopos – UFRJ)



Prof. Dr.ª Ana Paula Madeira Di Benedito (LCA – UENF)



Prof. Dr.ª Maria Cristina Gaglianone (LCA - UENF)



Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende - Orientador – (LCA - UENF)



Dr. Marcelo Gomes de Almeida – Coorientador - UENF



Dr. Marcos Alberto Lima Franco– Revisor - UENF

“Dedico aos meus pais, Carlos Roberto Fragoso e Maria Nazareth Pedrosa Fragoso, e meus irmãos, Cyntia Pedrosa Fragoso Carvalho e Crystiano Pedrosa Fragoso, por todo o amor, compreensão e apoio nos momentos de dificuldade”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Carlos Eduardo de Rezende, pelos ensinamentos, pela amizade, paciência, por todo o apoio e confiança depositada em meu trabalho. E principalmente por se tornar um grande exemplo de dedicação e profissionalismo a ser seguido.

Um agradecimento especial ao meu coorientador, Marcelo Gomes de Almeida, por toda a contribuição exercida desde as fases iniciais da pesquisa, pela paciência e pelo apoio que foram essenciais para a conclusão deste estudo. Agradeço também por se disponibilizar a participar ativamente dos campos no manguezal, inclusive em todas as coletas dos caranguejos.

À Beatriz Ferreira Araújo, não só pela amizade, mas por ter influenciado diretamente em toda a minha formação acadêmica. Agradeço imensamente pela ajuda em todos os momentos. Sou grata também a todo o nosso grupo de pesquisa pela amizade, colaboração e apoio durante essa etapa.

Agradeço a professora Ana Paula Madeira Di Benedetto pela sugestão inicial de inclusão da biota neste estudo e pela colaboração na coleta dos caranguejos *Ucides cordatus*.

Agradeço ao professor Luiz Drude de Lacerda, ao Engenheiro do Pesca Moisés Fernandes Bezerra e ao Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará pela colaboração nas análises do mercúrio nos caranguejos *Aratus pisonii* e *Goniopsis cruentata*.

Agradeço ao Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) pela disponibilização de toda a infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao INCT: Transferência de Material na Interface Continente-Oceano (CNPq Proc. 573.601/2008-9) pelo financiamento da pesquisa.

Agradeço aos técnicos do LCA, ao Diogo Quitete pelas idas ao campo e principalmente ao Seu Antônio, que somente graças a sua experiência foi possível realizar as coletas manuais dos caranguejos no manguezal.

Às amigas Valéria Romano de Paula, Magda Delorence Lugon e Manuella Wigand por todo o carinho e incentivo durante todo o mestrado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Ecossistema de Manguezal.....	15
1.2. Ciclagem Biogeoquímica do Mercúrio.....	18
1.2.1. Atmosfera.....	19
1.2.2. Vegetação.....	20
1.2.3. Sedimento.....	21
1.2.4. Água.....	22
1.2.5. Fauna.....	23
1.3. Composição Elementar e Isotópica do Carbono e do Nitrogênio e sua utilização em estudos ambientais.....	26
2. OBJETIVOS	29
2.1. Objetivo Geral.....	29
2.2. Objetivos Específicos.....	29
3. JUSTIFICATIVA	30
4. HIPÓTESES	30
5. MATERIAL E MÉTODOS	31
5.1. Área de Estudo.....	31
5.2. Amostragem e Preparo das Amostras.....	34
5.2.1. Vegetação.....	34
5.2.2. Sedimento.....	34
5.2.3. Fauna.....	35
5.3. Determinações Analíticas.....	37
5.3.1. Granulometria.....	37
5.3.2. Hg total no Material Vegetal.....	37

5.3.3. Hg total no Sedimento.....	38
5.3.4. Hg total nos Caranguejos.....	38
5.3.5. Composição Elementar e Isotópica do Carbono e do Nitrogênio.....	39
5.4. Tratamento Estatístico.....	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
6.1. Vegetação.....	41
6.2. Sedimento.....	53
6.3. Fauna.....	69
7. CONCLUSÕES.....	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado do mercúrio dentro do ecossistema de manguezal (Adaptado de Mason <i>et al.</i> , 1994; St Louis <i>et al.</i> , 2001).....	18
Figura 2: Ciclagem biogeoquímica do mercúrio no ecossistema de manguezal (Adaptado de Mason <i>et al.</i> , 1994; Baird, 2002).....	19
Figura 3: Espécies de caranguejos do manguezal do rio Paraíba do Sul utilizadas no presente estudo. (a) <i>Ucides cordatus</i> , (b) <i>Aratus pisonii</i> , (c) <i>Goniopsis cruentata</i>	24
Figura 4: Localização dos sítios de amostragem no manguezal do rio Paraíba do Sul, RJ.	33
Figura 5: Concentrações médias de Hg total nas folhas de serapilheira durante o processo de decomposição.....	41
Figura 6: Teores de Carbono Orgânico (a) e Nitrogênio total (b) nas folhas de serapilheira em decomposição.....	45
Figura 7: Variação da razão (C:N) _a durante o processo de decomposição das folhas de serapilheira.....	47
Figura 8: Relação entre o Hg total e a razão (C:N) _a nas folhas de serapilheira em decomposição. (a) <i>Avicennia germinans</i> , (b) <i>Rhizophora mangle</i> e (c) <i>Laguncularia racemosa</i>	48
Figura 9: Composição Isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) nas folhas de serapilheira durante a decomposição.....	49
Figura 10: Valores de mediana para a composição isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) na serapilheira em decomposição de <i>L. racemosa</i> (Espécie 1), <i>R. mangle</i> (Espécie 2) e <i>A. germinans</i> (Espécie 3). Letras diferentes indicam diferenças significativas.....	50
Figura 11: Distribuição das frações granulométricas do sedimento para cada distância da borda dos sítios de amostragem do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	54
Figura 12: Relação entre o Hg total e a fração silte-argila do sedimento do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>) do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	55

Figura 13: Concentrações médias de Hg total nos sedimentos amostrados em diferentes distâncias da margem do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>) do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	56
Figura 14: Valores de mediana para as concentrações de Hg total nos sedimentos dos do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>) do manguezal do rio Paraíba do Sul. Letras diferentes indicam diferenças significativas.....	56
Figura 15: Teores médios de Carbono Orgânico (a) e Nitrogênio total (b) nos sedimentos do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>) do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	64
Figura 16: Variação média da razão (C:N) _a dos sedimentos do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>) do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	65
Figura 17: Variação média da composição isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) no sedimento amostrado em diferentes distâncias da margem do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>) do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	67
Figura 18: Valores de mediana para a composição isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) no sedimento do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>). Letras diferentes indicam diferenças significativas.....	68
Figura 19: Relação entre a Composição Isotópica do Nitrogênio e as concentrações de Hg total nas espécies de caranguejos e os demais compartimentos do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Médias gerais das medições biométricas (largura, comprimento e altura da carapaça - mm) e peso (g) para as três espécies de caranguejos do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	36
Tabela 2: Frações granulométricas segundo escalas do MIT (<i>Massachusetts Institute of Technology</i>).....	37
Tabela 3: Valores médios de Hg total em sedimentos superficiais em diferentes ecossistemas de manguezal.....	59
Tabela 4: Valores médios da assinatura isotópica do Carbono e do Nitrogênio no sedimento e nas folhas das espécies vegetais do Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>), do Sítio 2 (<i>R. mangle</i>) e do Sítio 3 (<i>A. germinans</i>) do manguezal do RPS.....	68
Tabela 5: Valores médios de Hg total (peso seco) e da Composição Isotópica e Elementar dos caranguejos <i>Ucides cordatus</i> , <i>Aratus pisonii</i> e <i>Goniopsis cruentata</i> comparado aos demais compartimentos do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	71
Tabela 6: Valores médios da composição isotópica do C em diferentes matrizes na Baía de Sepetiba (Dados retirados do trabalho de Lacerda <i>et al.</i> , 1991).....	76

RESUMO

O mercúrio (Hg) vem se destacando em pesquisas nas últimas décadas devido a sua notável capacidade de circulação global e por seus efeitos diretos sobre a biota, através dos processos de bioacumulação e biomagnificação, assim como seu elevado potencial toxicológico. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi investigar a acumulação e transferência do Hg total entre os principais compartimentos bióticos e abióticos (vegetação, sedimento e fauna) do manguezal do rio Paraíba do Sul, utilizando como uma ferramenta acessória a composição elementar e isotópica do carbono e do nitrogênio na identificação de fontes e na estruturação da teia trófica. O trabalho tem como primeira hipótese que a vegetação da floresta de mangue, com suas características fisiológicas e morfológicas, influencia na transferência do Hg para os diferentes compartimentos do ecossistema (sedimento e fauna). A segunda hipótese é que as espécies de caranguejos estudadas apresentam diferentes concentrações de Hg no tecido muscular, devido aos seus hábitos alimentares distintos (herbivoria e onivoria), podendo ser observado o processo de biomagnificação do Hg e um fracionamento isotópico do Nitrogênio entre os níveis tróficos do manguezal do rio Paraíba do Sul. O estudo foi realizado em três sítios de amostragem, onde cada sítio apresenta dominância em uma das três espécies vegetais típicas do manguezal do rio Paraíba do Sul (*Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* e *Avicennia germinans*). Foram utilizadas amostras provenientes de um experimento de decomposição de folhas de serapilheira das três espécies vegetais e amostras de sedimento coletadas em diferentes distâncias da margem de cada sítio de amostragem. Para a análise da fauna, foram utilizadas três espécies de caranguejos com diferentes hábitos alimentares, *Ucides cordatus*, *Aratus pisonii* e *Goniopsis cruentata*. Os resultados para as folhas em decomposição apresentaram valores de Hg variando de 54 a 346 ng.g⁻¹ para *L. racemosa*, 98 a 244 ng.g⁻¹ para *R. mangle* e 73 a 417 ng.g⁻¹ para *A. germinans*. Em todas as espécies houve um enriquecimento do Hg com o tempo de decomposição, provavelmente associado a uma maior acumulação do elemento por parte da comunidade microbiótica associada (fungos e bactérias), além de um maior aporte de Hg recebido através do material particulado fino carregado diariamente pela incidência da maré. Para o sedimento foram reportadas concentrações médias de Hg em cada área de 81 ng.g⁻¹ (20 a 120 ng.g⁻¹), 62 ng.g⁻¹ (37 a 92 ng.g⁻¹) e 110 ng.g⁻¹ (78 a 129 ng.g⁻¹), para os sítios 1, 2 e 3, respectivamente, com os maiores valores reportados para a área de dominância da *A. germinans* (Sítio 3). Esses dados sugerem a importância da *A. germinans* no processo de transferência do Hg para o ecossistema de manguezal, corroborando com a primeira hipótese. Os resultados referentes à composição isotópica no sedimento refletem claramente a matéria orgânica proveniente da vegetação de mangue. Para os caranguejos, *U. cordatus* apresentou uma concentração média de Hg de 32 ng.g⁻¹, com a assinatura isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de -28,02 ‰ e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) de 7,1 ‰. Os resultados foram condizentes com seu hábito alimentar herbívoro, com uma assinatura isotópica equivalente ao reportado para as folhas de serapilheira da vegetação de mangue. A alimentação baseada em folhas contribuiu para os baixos valores de Hg observados. Estas concentrações estão muito inferiores ao máximo permitido pela Organização Mundial da Saúde, não acarretando, portanto, em riscos associados ao seu consumo pela população humana. Já os caranguejos *A. pisonii* e *G. cruentata* apresentaram concentrações médias de Hg

de 81 ng.g^{-1} (70 a 95 ng.g^{-1}) e 490 ng.g^{-1} (254 a 777 ng.g^{-1}), respectivamente, sendo até 20 vezes mais elevadas do que as reportadas para o *U. cordatus*, refletindo o hábito alimentar onívoro das espécies. Os valores referentes à composição isotópica do C e do N nos caranguejos indicam que *G. cruentata* ($\delta^{15}\text{N}$ médio de 11,08 ‰ e $\delta^{13}\text{C}$ de -21,97 ‰) encontra-se em um nível trófico acima da espécie *A. pisonii* ($\delta^{15}\text{N}$ médio de 8,24 ‰ e $\delta^{13}\text{C}$ de -24,57 ‰), o que corrobora com seus hábitos alimentares, inclusive tendo *A. pisonii* como uma de suas potenciais presas. Estes resultados juntamente as diferenças no conteúdo de Hg entre as espécies, indica a ocorrência do processo de biomagnificação do Hg e fracionamento da matéria orgânica entre os diferentes níveis tróficos nos caranguejos do manguezal do rio Paraíba do Sul.

ABSTRACT

Mercury has been the focus of increasing research in recent decades because of its remarkable ability to circulate globally and to directly affect the biota through the processes of bioaccumulation and biomagnification. Mercury is also considered as important for research because of its high toxicity potential for living organisms. The goal of this study was to investigate the accumulation and transference of total Hg among major biotic and abiotic compartments (vegetation, sediment and fauna) of a mangrove located on the Paraíba do Sul River, using as an accessory tool the elemental and isotopic composition of carbon and nitrogen in source identification. The first hypothesis was that the mangrove forest vegetation, with its physiological and morphological characteristics, influences the transference of Hg in the different compartments of the ecosystem (sediment and fauna). A second hypothesis was that the crab species would show different concentrations of Hg in muscle tissue because of their different eating habits (herbivorous and omnivorous diet). The goal was to observe the process of biomagnification of Hg and Nitrogen isotopic fractionation between trophic levels of the mangrove in the Paraíba do Sul River. This study was conducted on three sampling sites and the dominance of one of the three typical plant species of mangrove study (*Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*) was used as a characterization variable. Samples of a previous experiment of leaves decomposition and sediment composition were also used. Three crab species with different feeding habits, *Ucides cordatus*, *Aratus pisonii* and *Goniopsis cruentata* were collected to estimate the effects on the biota. The total Hg for leaves decomposition ranged from 54 to 346 ng.g⁻¹ for *L. racemosa*, 98 to 244 ng.g⁻¹ for *R. mangle* and 73 to 417 ng.g⁻¹ for *A. germinans*. In all species, there was an enrichment in Hg concentration over time, probably because of the increased Hg accumulation from the microbial community (bacteria and fungi), and a larger input from the fine particulate matter which is carried daily by the tides movement. Analyzes of sediment samples showed an average Hg concentrations of 81 ng.g⁻¹ (20 to 120 ng.g⁻¹), 62 ng.g⁻¹ (37 to 92 ng.g⁻¹) and 110 ng.g⁻¹ (78 to 129 ng.g⁻¹), for sites 1, 2 and 3, respectively. The highest value was reported for the dominance area of *A. germinans* (Site 3). This result confirmed the first hypothesis. Our results suggest the importance of *A. germinans* in the process of Hg transference to the mangrove ecosystem. Meanwhile, the results related to the isotopic composition in the sediment clearly reflected the influence of the organic matter from the mangrove vegetation. In relation to the crabs, the species *U. cordatus* showed an average Hg concentration of 32 ng.g⁻¹, with the carbon isotope signature ($\delta^{13}\text{C}$) of -28, 02 ‰ and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) of 7, 1 ‰. These results were consistent with their herbivore feeding habits, with an isotopic signature equivalent to that reported for leaf litter of mangrove vegetation. The diet based on leaves contributed to the observed Hg low values, with much lower concentrations than the maximum recommended by the World Health Organization. Therefore, the consumption of crab meat does not result in risks for the human population. *A. pisonii* and *G. cruentata* crabs presented an average Hg concentration of 81 ng.g⁻¹ (70 to 95 ng.g⁻¹) and 490 ng.g⁻¹ (254 to 777 ng.g⁻¹), respectively, a value that is twenty times higher than those reported for the *U. cordatus*, a fact that reflects their omnivorous feeding habits. The values for the isotopic composition of C and N in crabs suggested that the *G. cruentata* species (average 11.08 ‰ $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of -21.97 ‰) is at one trophic level above the *A. pisonii* species (average 8.24 ‰ $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of -24.57 ‰). These outcomes concord with their eating

habits because *A. pisonii* individuals are one of its potential preys. Finally, our results coupled with the differences in Hg concentrations between crabs species suggest the occurrence of the biomagnification of Hg and organic matter fractionation between the different trophic levels in the mangrove crabs of the Paraíba do Sul River.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ecossistema de Manguezal

Os manguezais ocupam regiões costeiras tropicais e subtropicais, localizando-se na interface entre o ambiente terrestre e aquático. Muitas de suas características florísticas e fisiológicas assemelham-se globalmente. Entretanto, cada ecossistema apresenta uma dinâmica individual, que é determinada por influências ambientais específicas de cada localidade, como a incidência das marés e a salinidade (Kathiresan & Bingham, 2001; Alongi, 2009). Nos últimos 50 anos tem sido registrado um declínio acelerado de cerca de 30-50% das florestas de manguezal no mundo, como resultado de uma intensa sobre-exploração e um crescente desenvolvimento das regiões costeiras (Valiela *et al.*, 2001; Duke *et al.*, 2007). Donato *et al.* (2011) estimaram que cerca de 0,02 – 0,12 Pg de carbono por ano podem estar sendo liberados ao ambiente em virtude da remoção das áreas de manguezal no mundo. Isto equivale a cerca de 10% das emissões globais de dióxido de carbono associadas ao desmatamento e as mudanças no uso da terra.

Os ecossistemas de manguezal apresentam ainda um relevante valor ecológico e social, uma vez que fornecem inúmeros benefícios para os ambientes em seu entorno e para a população humana. Dentre estes benefícios podem ser citados: a manutenção das cadeias alimentares costeiras, através do fornecimento de matéria orgânica e nutrientes aos ecossistemas aquáticos; retenção de poluentes no compartimento sedimentar por reações de óxido-redução; proteção da costa controlando a erosão; oferta de micro-habitats que albergam diversas espécies animais que se utilizam do ecossistema para fins de proteção, alimentação e reprodução (Schaeffer-Novelli, 1995; Kathiresan & Bingham, 2001).

Os manguezais são altamente produtivos (Quasim & Waper, 1990; Kathiresan & Bingham, 2001). A produtividade líquida das espécies arbóreas equivale ao somatório da biomassa aérea e subterrânea. Entretanto, a maioria dos estudos avalia somente a biomassa aérea, principalmente a serapilheira, em virtude da dificuldade de extração de material subterrâneo. A serapilheira pode vir a representar a fração majoritária da produtividade primária do ecossistema (Robertson *et al.*, 1992) com uma produção global estimada em 92×10^{12} g C. Do total do material, a maior parte é exportada (~50%) enquanto, parte é acumulada (~25%) e outra é decomposta (~25%) (Robertson

& Daniel, 1989). Os manguezais são importantes fornecedores de matéria orgânica aos ecossistemas costeiros. A quantificação dos fluxos de carbono orgânico (CO) realizada por Rezende *et al.* (2007) reportou uma exportação total de 1,2 kg de CO no manguezal na Baía de Sepetiba durante 4 ciclos de maré, sendo 60% na forma de carbono orgânico dissolvido (COD), 22% como carbono orgânico particulado (COP) e 18% como macrodetritos.

O ecossistema de manguezal apresenta características singulares, como elevada salinidade e sedimento geralmente anaeróbico e inconsolidado, que exigem tanto da flora quanto da fauna uma série de adaptações morfológicas e fisiológicas específicas, que permitam a sobrevivência e a colonização das diversas espécies neste ambiente (Schaeffer-Novelli, 1995; Lacerda, 2002).

A flora dos manguezais deve conviver com elevadas concentrações de sais, o que pode aumentar o potencial hídrico do sedimento e dificultar a absorção de água pelas raízes. Esses sais em alta concentração podem ser absorvidos pelas plantas a níveis que se tornam tóxicos. Dessa forma, essas espécies desenvolveram uma série de estratégias fisiológicas através de uma combinação de exclusão, excreção e acumulação de sais, que as tornam tolerantes a elevada salinidade do sedimento. Basicamente, as plantas de mangue podem ser sal-excludentes e sal-excretoras (Scholander *et al.*, 1962). As plantas sal-excludentes, como as espécies do gênero *Rhizophora*, possuem um sistema de ultrafiltração em seu sistema radicular que atua como uma barreira de transporte, através da exclusão de sais durante a absorção de água pelas raízes. As sal-excretoras, como as espécies do gênero *Avicennia*, absorvem certa quantidade de sal pelas raízes, mas o excretam de volta ao ambiente através de glândulas de sal especializadas em suas folhas (Tomlinson, 1986; Kathiresan & Bingham, 2001). O balanço de sal também é realizado através da translocação de sais de folhas jovens para folhas senescentes, absorção seletiva de íons, manutenção de um potencial hídrico celular alto e desenvolvimento de suculência. As estratégias fisiológicas características da vegetação de mangue podem vir a influenciar na dinâmica de transporte de vários elementos dentro da planta (Tomlinson, 1986; Kathiresan & Bingham, 2001). A vegetação de mangue apresenta também algumas adaptações morfológicas, como as raízes laterais (para sustentação no substrato inconsolidado) e raízes aéreas (que permitem trocas gasosas no sedimento anaeróbico), além de adaptações relacionadas às estratégias reprodutivas, como:

viviparidade, autopolinização e produção de propágulos capazes de se dispersarem pelo ambiente aquático (Tomlinson, 1986; Schaeffer-Novelli, 1995; Kathiresan & Bingham, 2001).

A fauna do manguezal, ao contrário da vegetação, não é exclusiva deste ecossistema. As espécies podem ser agrupadas de uma forma geral em 4 grupos funcionais: 1) espécies que vivem no sedimento do manguezal e bancos de lama adjacentes, como exemplo: *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763), *Cardisoma guanhumi* (Latreille, 1825) e *Uca thayeri* (Rathbun, 1990); 2) organismos que ocorrem diretamente associados às estruturas aéreas das árvores, como exemplo: *Aratus pisonii*, ostras, caramujos do mangue e cracas; 3) organismos que vivem no habitat marinho, mas passam parte do seu ciclo de vida no manguezal, como camarões e peixes; 4) organismos que vivem em habitats terrestres e migram periodicamente para o manguezal, como répteis, mamíferos e aves (Nibakken, 1993; Kathiresan & Bingham, 2001).

Estratégias adaptativas da fauna incluem modificações morfológicas, fisiológicas e comportamentais. Um exemplo de adaptação morfológica apresentada por alguns moluscos bivalves e caranguejos são finas cerdas na entrada das câmaras respiratórias para evitar o entupimento por partículas de sedimento. Com relação às adaptações fisiológicas, estas incluem a capacidade dos organismos de tolerar as variações de salinidade do ecossistema. Neste sentido, os organismos podem ser classificados em osmoreguladores (capazes de controlar o balanço interno de sais e água) ou osmoconformistas (não conseguem controlar o conteúdo interno de sais, portanto, sua permanência no ecossistema limita-se a tolerância à mudanças em seus fluidos internos). Um exemplo de estratégia comportamental apresentada por alguns invertebrados é a habilidade de escavação no sedimento lamoso, que promove duas vantagens aos indivíduos: possibilita a fuga de predadores e permite o acesso à água intersticial (com menor variação de salinidade e temperatura em relação ao mar aberto) (Nibakken, 1993; Kathiresan & Bingham, 2001).

1.2. Ciclagem Biogeoquímica do Mercúrio

A ciclagem biogeoquímica de um dado elemento no ecossistema compreende uma série de reações químicas e a transferência do mesmo entre compartimentos bióticos e abióticos dentro do próprio sistema e entre ecossistemas adjacentes. Neste sentido, o mercúrio (Hg) tem se destacado em pesquisas nas últimas décadas devido à sua extensa utilização em processos industriais e por sua notável capacidade de circulação global (Schroeder & Munthe, 1998). O Brasil, dentro do cenário mundial, tem sido considerado o 7º país com os maiores índices de emissão de Hg para atmosfera (UNEP, 2013).

Na Figura 1 está representado um esquema simplificado do Hg no ecossistema de manguezal. De modo geral, os principais compartimentos envolvidos no processo de ciclagem biogeoquímica do Hg são: atmosfera, vegetação, sedimento, coluna d'água e fauna. Entretanto, é válido ressaltar que a ciclagem do elemento dentro do ecossistema envolve uma complexidade das formas orgânicas e inorgânicas em cada processo do ciclo (Mason *et al.*, 1994; UNEP, 2002) (Figura 2). Uma visão geral do Hg e os principais compartimentos do manguezal serão apresentados nas sessões a seguir.

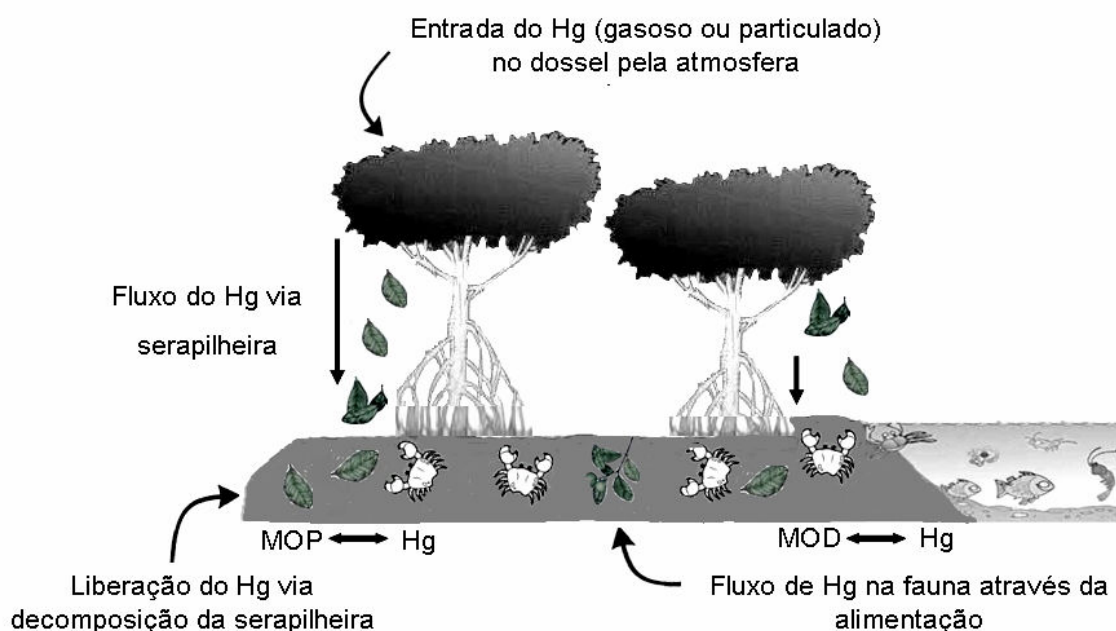


Figura 1: Esquema simplificado do mercúrio dentro do ecossistema de manguezal (Adaptado de Mason *et al.*, 1994; St Louis *et al.*, 2001).

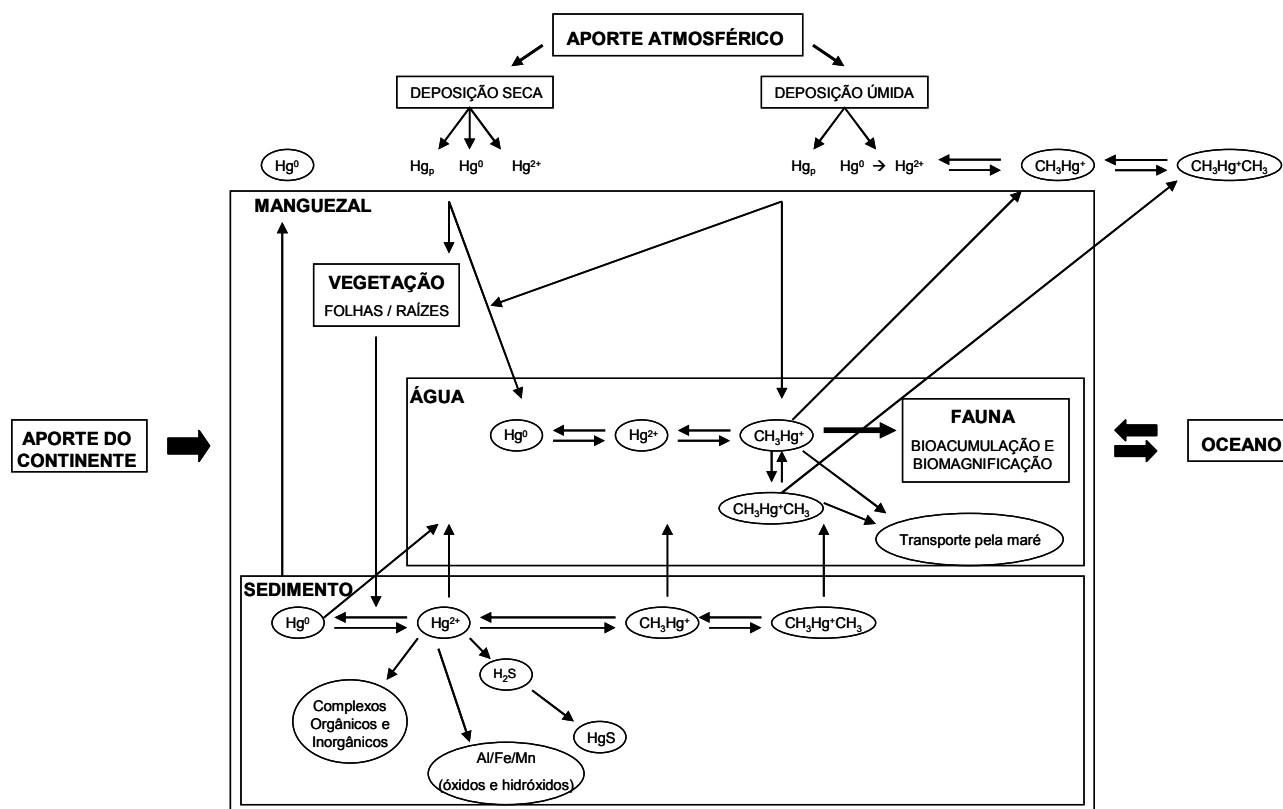


Figura 2: Ciclagem biogeoquímica do mercúrio no ecossistema de manguezal (Adaptado de Mason *et al.*, 1994 e Baird, 2002).

1.2.1. Atmosfera

O ciclo atmosférico do Hg é controlado basicamente por emissões antrópicas e naturais de formas gasosas do elemento para a atmosfera. Em escala global, estimou-se que em 2010 a emissão média de Hg total para a atmosfera proveniente de fontes antrópicas foi de 1960 toneladas (UNEP, 2013). Neste cenário, as fontes antrópicas contribuem com aproximadamente 30% das emissões anuais de Hg para a atmosfera. Os demais 10% são oriundos de fontes naturais geológicas e os 60% restantes provenientes de reemissões do Hg previamente depositado em solos superficiais e oceanos (UNEP, 2013).

No compartimento atmosférico, o Hg pode existir principalmente sob três formas: Hg gasoso elementar (Hg^0), Hg gasoso reativo (Hg^{2+}) e Hg particulado (Hg_p) (Lindberg & Stratton, 1998; Schroeder & Munthe, 1998). O Hg^0 é a forma predominante do elemento na atmosfera (>95%) (Ericksen *et al.*, 2003). Possui a capacidade de ser

transportado por milhares de quilômetros, podendo apresentar um tempo de residência nesta geosfera variando de 6 meses a 2 anos. Essa peculiaridade do Hg° pode ser explicada por sua baixa solubilidade e baixa reatividade com os demais constituintes da atmosfera (Schroeder & Munthe, 1998; Witt *et al.*, 2009).

Já o Hg^{2+} apresenta características inversas da forma elementar, possui elevada solubilidade (no mínimo 10^5 vezes mais solúvel que o Hg° ; Lindberg & Stratton, 1998) e um tempo de permanência na atmosfera muito inferior ao Hg° , sendo a distância percorrida pelo elemento a partir de sua fonte emissora cerca de centenas de quilômetros. Além disso, o Hg^{2+} apresenta elevada reatividade com um número considerável de ligantes diferentes, como por exemplo, OH^- , Cl^- , Br^- , SO_3^{2+} ; podendo formar substâncias inorgânicas relativamente estáveis como HgCl_2 e $\text{Hg}(\text{OH})_2$. (Schroeder & Munthe, 1998; Witt *et al.*, 2009).

A outra forma do Hg no compartimento atmosférico é sua forma particulada, que é formada quando o Hg^{2+} e seus componentes ou o Hg° são aderidos por processo de nucleação às partículas atmosféricas como poeira, fuligem e aerossol marinho, fazendo com que sua movimentação seja devida à ação dos ventos. A forma particulada do Hg é a que possui o menor tempo de residência na atmosfera (poucos dias a semanas) e tende a ser depositada em distâncias intermediárias, dependendo da relação diâmetro/massa da partícula associada (Schroeder & Munthe, 1998; Witt *et al.*, 2009).

1.2.2 Vegetação

O processo de transferência do Hg presente na atmosfera para os compartimentos terrestres ocorre via processos de deposição úmida e deposição seca. O processo de deposição seca no dossel da vegetação ocorre por absorção do Hg° através dos estômatos nas folhas e pela adsorção de Hg^{2+} e de Hg particulado na superfície da vegetação (Munthe *et al.*, 1995; Rea *et al.*, 2002; Stamenkovic & Gustin, 2009). Já a deposição úmida ocorre pela transferência das espécies solúveis de Hg (Hg^{2+} e seus compostos) através da precipitação (Munthe *et al.*, 1995). Este tipo de deposição está diretamente associado ao enriquecimento de Hg no processo de transprecipitação, também conhecido na literatura como *throughfall*, que corresponde a água da chuva que atravessa o dossel carregando consigo as formas mais solúveis de Hg. Alguns trabalhos consideram este processo como sendo a deposição atmosférica

total do elemento, visto que se soma a contribuição da deposição úmida e da deposição seca (onde espécies de Hg adsorvidas na vegetação são carregadas pela água da chuva) (Rea *et al.*, 2001; Mélières *et al.*, 2003). Entretanto, a deposição seca é relatada na literatura como a que melhor contribui para a acumulação do Hg nas folhas da vegetação, chegando a valores de até 80% (Rea *et al.*, 1996). Dessa forma, a copa das florestas pode vir a acumular uma série de elementos, inclusive o Hg, concentrando-os e posteriormente transferindo-os ao sedimento do ecossistema através do processo de deposição e decomposição da serapilheira (Silva *et al.*, 1990).

1.2.3. Sedimento

Os processos de deposição atmosférica também são considerados fonte de entrada do Hg para o sedimento do manguezal (Mason *et al.*, 1994). Entretanto, uma fonte mais representativa de entrada do elemento seriam o aporte continental através de rios, baías ou lagunas adjacentes ao ecossistema e o aporte marinho pela incidência das marés (Mason *et al.*, 2006).

Características gerais do sedimento dos manguezais, como granulometria fina, ambiente redutor e conteúdo elevado de matéria orgânica, favorecem o processo de retenção dos metais (Huerta-Diaz *et al.*, 1992; Laurier *et al.*, 2003). Lacerda *et al.* (1993) em um estudo acerca da biogeoquímica de sedimentos e águas intersticiais sob a influência da rizosfera das árvores de mangue, mostrou que sedimentos sob influência de *Rhizophora mangle* mostraram-se mais redutores e com elevadas concentrações de sulfetos, enquanto nos sedimentos sob *Avicennia schaueriana* houve uma alternância entre condições óxidas e anóxicas, apresentando as maiores concentrações de metais nas fases trocáveis (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd). Neste compartimento, metais como o Hg poderão associar-se a compostos reduzidos de enxofre, complexando-se a matéria orgânica dissolvida ou particulada presentes na água intersticial, ligar-se ao conteúdo de carbono orgânico, fósforo, carbonato, além de óxidos e hidróxidos, principalmente ferro e manganês (Coston *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 1996). Devido ao aspecto dinâmico dos sedimentos, eventuais alterações de parâmetros, como oxigênio dissolvido, potencial redox, pH e temperatura podem ocasionalmente, influenciar nos níveis de toxicidade e biodisponibilidade do Hg no ambiente (Förstner *et al.*, 1993).

No sedimento do manguezal, o enxofre desempenha um papel importante na química ambiental do Hg. Nas condições redutoras do ambiente e na presença de íons sulfetos livres, o Hg é estabilizado como um precipitado na forma HgS ($K_{ps_{HgS}} = 10^{-52}$) ou tende a se ligar à matéria orgânica através de grupos funcionais contendo enxofre como grupos sulfidrilas (Kersten, 1988).

Outra característica relevante dos sedimentos de manguezal é a formação de pirita, um processo controlado pela taxa de redução de sulfato, pelo conteúdo de ferro e matéria orgânica. A pirita pode atuar como substrato geoquímico importante na imobilização de metais, principalmente através da coprecipitação e adsorção a sua superfície (Berner, 1970; Huerta-Diaz *et al.*, 1992). A tendência de formação de pirita no sedimento do estuário do rio Paraíba do Sul foi demonstrada por Aragon *et al.* (1996).

Nas camadas superiores do sedimento e nas partículas em suspensão, que são biologicamente ativas e compostas principalmente por bactérias sulfato-redutoras, podem ocorrer condições favoráveis para que ocorra a biometilação (Förstner & Wittman, 1983). Já nas camadas inferiores o Hg encontra-se inativo principalmente sob a forma de sulfeto. Quando se liga ao carbono, através de ligação covalente C-Hg, o Hg forma compostos organomercuriais, representados principalmente pelo metilmercúrio (CH_3Hg^+) e dimetilmercúrio ($CH_3Hg^+CH_3$) (Bisinoti & Jardim, 2004).

Neste compartimento, o CH_3Hg^+ é notavelmente mais tóxico que as formas inorgânicas, mesmo representando menos de 10% do Hg total (Bisinoti & Jardim, 2004; Leermakers *et al.*, 2005). No entanto, mesmo em baixas concentrações há um risco inerente associado devido a sua alta mobilidade e biodisponibilidade (Issaro *et al.*, 2009). Uma vez formados, tanto o CH_3Hg^+ quanto o dimetilmercúrio podem eventualmente ser transferidos aos sistemas aquáticos adjacentes ao ecossistema de manguezal.

1.2.4. Água

As concentrações de Hg dissolvido em sistemas aquáticos geralmente são muito baixas e o material particulado em suspensão (MPS) passa a ser a principal forma de migração do elemento no sistema aquático (Roulet *et al.*, 2001). A carga de MPS é fortemente alterada no encontro das águas fluviais (ou de Baías e Lagunas) e marinhas, com uma estimativa de deposição do MPS de mais de 90% (Coquery *et al.*,

1997; Lawson *et al.*, 2001). A variação no conteúdo de metais associado ao material em suspensão foi verificada por Lacerda *et al.* (1988) durante os ciclos de maré do manguezal, com utilização dos isótopos de carbono para identificar as fontes do material em suspensão do sistema. Foi reportado que as mudanças entre fontes do material em suspensão no ambiente, seja de origem marinha ou do próprio manguezal, são os principais parâmetros controladores do fluxo dos metais no sistema. Entretanto, alterações de fatores como o pH da água, potencial redox e a precipitação do Mn também possam atuar como controladores secundários.

Os principais substratos geoquímicos do Hg nos sistemas aquáticos são: óxidos e hidróxidos de Fe, Mn, carbono orgânico particulado e dissolvido, e sulfetos (Bayens *et al.*, 1998). A forte associação do Hg com o Fe e o Mn no ambiente aquático, assim como nos sedimentos, tem sido verificada por alguns autores (Bayens *et al.*, 1998; Roulet *et al.*, 2001). Tal associação é explicada pela extensa área superficial do óxido de Mn e hidróxido de Fe, que potencializam o processo de adsorção e permitem a formação de ligações estáveis em suas superfícies (Hylander *et al.*, 2000; Fadini & Jardim, 2001).

Nos sistemas aquáticos o CH_3Hg^+ é considerado uma das formas químicas mais tóxicas, sendo incorporado aos diferentes níveis da teia trófica do ambiente através dos processos de bioacumulação e biomagnificação (Mason *et al.*, 1999; Scheulhammer *et al.*, 2007; Hollweg *et al.*, 2009). No processo de ciclagem o CH_3Hg^+ disponível, em condições de pH adequadas, pode ainda ser convertido em dimetilmercúrio, que é uma forma insolúvel e volátil que retornará a atmosfera (Förstner & Wittman, 1983; Micaroni *et al.*, 2000).

1.2.5. Fauna

Os riscos associados ao Hg para a fauna estão associados ao fato de que o elemento não possui nenhuma função metabólica conhecida (elemento não essencial), além de elevada toxidez e permeabilidade em membranas biológicas, o que confere a este elemento capacidade teratogênica. Outro ponto que devemos ressaltar sobre as características do Hg é que este elemento tem reconhecida capacidade de sofrer biomagnificação, ou seja, sua concentração aumenta conforme aumenta o nível trófico da espécie (UNEP, 2002). Neste sentido, o manguezal é um ecossistema chave de

transição entre o continente e o oceano, possuindo uma fauna característica altamente diversa (Schaeffer-Novelli, 1995) e com processos biogeoquímicos que atuam como verdadeiros reatores nas transformações das formas químicas de vários metais, entre eles o Hg.

Dentre os invertebrados, os caranguejos são membros característicos do ecossistema, podendo preencher uma variedade de nichos. São espécies morfológicamente, fisiologicamente e comportamentalmente bem adaptadas ao ambiente de manguezal (Kathiresan & Bingham, 2001). Dentre as espécies de caranguejos presentes no estuário do rio Paraíba do Sul, três podem ser destacadas em estudos que envolvam a ciclagem de elementos dentro da cadeia trófica do ecossistema, a saber: *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763), *Aratus pisonii* (H. Milne Edwards, 1837) e *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803).

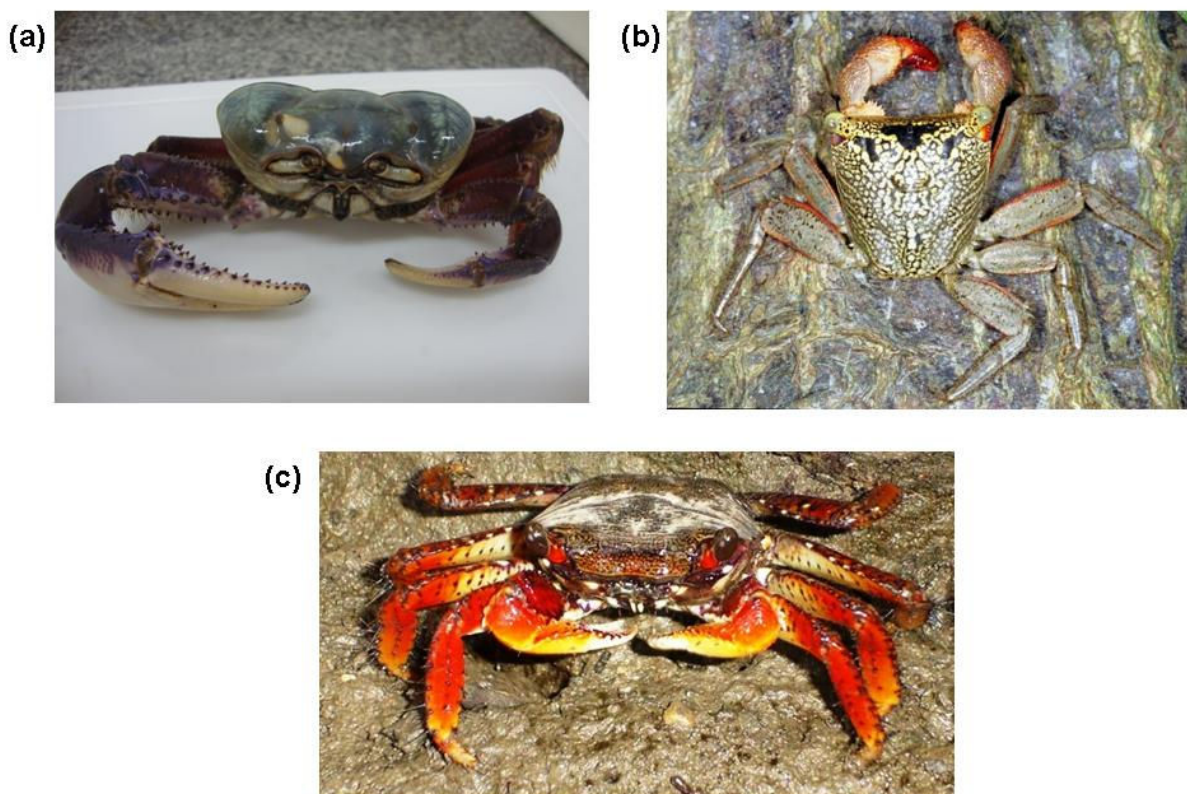


Figura 3: Espécies de caranguejos do manguezal do rio Paraíba do Sul utilizadas no presente estudo. (a) *Ucides cordatus*, (b) *Aratus pisonii*, (c) *Goniopsis cruentata*. (Fotos b e c: www.aquaonline.com.br).

U. cordatus vive nas zonas de entre-marés em galerias escavadas no substrato lamoso, com profundidades variando de 0,6 m a 1,5 m, dependendo da época do ano (Nascimento, 1993). Durante a maré alta os caranguejos permanecem no interior das galerias e na maré baixa saem à procura de alimento e realizam a limpeza das tocas, retirando todo o excesso de substrato introduzido em seu interior durante a maré alta (Pinheiro & Fiscarelli, 2001). São animais basicamente herbívoros que possuem importante função ecológica dentro das florestas de manguezal. Os caranguejos dessa espécie precisam ingerir uma grande quantidade de folhas de serapilheira, pois assimilam apenas 7,2 % da energia orgânica devido ao baixo valor nutricional e difícil digestão, o restante é excretado de volta ao ecossistema (Koch, 1999; Koch & Wolff, 2002; Nordhaus, 2004; Nordhaus *et al.*, 2006). Estudos sobre a exportação de nutrientes e de matéria orgânica estimaram que cerca de 25 a 30 % da produção primária fica retida dentro do próprio manguezal, sendo consumida pela fauna local, enquanto que o restante é exportado para as águas costeiras (Boto & Bunt, 1981; Alongi *et al.*, 1998; Dittmar, 1999; Koch, 1999). Dessa forma, esta espécie apresenta grande importância na manutenção desse ecossistema por devolver ao substrato, em forma de partículas, cerca de 68 % das folhas consumidas, facilitando desta forma a ação e o aumento da eficiência bacteriana (em até 70 %) e de outros organismos decompositores (Koch, 1999).

A. pisonii e *G. cruentata* também desempenham um papel fundamental na cadeia alimentar dos manguezais por apresentar um hábito alimentar onívoro, ou seja, alimentam-se de recursos provenientes de mais de um nível trófico, consomem tanto o recurso animal quanto vegetal (Warner, 1967; Diaz & Conde, 1988; Botelho, 2004; Linton & Greenaway, 2007). A primeira espécie, *A. pisonii*, apresenta comportamento arborícola sendo encontrada nas raízes e troncos das árvores (Warner, 1967). Sua alimentação é baseada principalmente em folhas das árvores do manguezal; entretanto, também pode alimentar-se de pequenos artrópodes, algas e pedaços de animais encontrados presos entre as raízes do mangue (Thomas *et al.*, 1988; Lacerda *et al.*, 1991). *G. cruentata* é considerada semi-arborícola, extremamente ágil e rápida, com capacidade de deslocar-se rapidamente entre as raízes e troncos das árvores. Espécimes pequenos são observados sob a serapilheira e coberturas úmidas no substrato. Como não possuem o hábito de escavar, os indivíduos podem ser encontrados na entrada das tocas dos caranguejos *U. cordatus*, escondendo-se

rapidamente quando ameaçados. São capazes de desenvolver uma velocidade considerável quando em fuga, podendo escalar as árvores de mangue e ocupar o meio aquático por curtos períodos de tempo como uma estratégia de defesa (Hartnoll, 1965; Sousa *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2001). Sua alimentação é baseada tanto em tecidos vegetais, como folhas e propágulos de mangue, quanto em crustáceos menores vivos ou mortos, como os caranguejos do gênero *Uca* e o próprio *Aratus pisonii*, podendo alimentar-se ainda dos indivíduos da própria espécie. Dessa forma, é considerado como um importante predador nos manguezais (Santos *et al.*, 2001; Moura *et al.*, 2003; Botelho, 2004).

Dessa forma, fica claro o importante papel ecológico na dinâmica trófica desempenhado por estas espécies de caranguejo no ecossistema de manguezal, participando ativamente no processo de ciclagem de diversos elementos (inclusive do Hg) e contribuindo para o enriquecimento do fluxo de energia na cadeia alimentar (Koch, 1999; Schories *et al.*, 2003).

1.3. Composição Elementar e Isotópica do Carbono e do Nitrogênio e sua utilização em estudos ambientais

A determinação da composição isotópica e elemental tem sido utilizada como uma ferramenta acessória em estudos ambientais, permitindo investigar as fontes e o caminho da matéria orgânica e, assim, inferir sobre sua ciclagem nos ecossistemas, além de fornecer informações quanto ao estado diagenético da mesma (Hedges *et al.*, 1997). Dessa forma, podem ser usadas no monitoramento das alterações nos ecossistemas, permitindo detectar e compreender as causas das mudanças climáticas atuais, podendo promover ainda ligações específicas entre a ecologia, uso da terra e processos biogeoquímicos (Bouillon *et al.*, 2008; Prasad & Ramanathan, 2009).

As relações entre os diferentes constituintes da composição elemental da matéria orgânica, como por exemplo, a relação atômica entre o Carbono e o Nitrogênio - $(C:N)_a$ – podem indicar qualitativamente as fontes envolvidas e estados de alteração da matéria orgânica (Hedges, 1990; Rezende, 1993). Para a vegetação, por exemplo, plantas vasculares, que possuem lignina, apresentam uma razão $(C:N)_a$ superior a 20, enquanto plantas não vasculares, que não apresentam lignina, possuem uma razão

(C:N)_a variando entre 4 e 10 (Hedges et al, 1997). Entretanto, a razão (C:N)_a pode vir a sofrer alterações devido a processos, como a amonificação, nitrificação e desnitrificação (Goneea et al., 2004).

Para a composição isotópica, a razão é determinada a partir da quantidade de átomos do isótopo menos abundante do elemento (no caso do carbono, ¹³C, e do nitrogênio, ¹⁵N) e a quantidade de átomos do isótopo mais abundante (¹²C e ¹⁴N) presentes em uma amostra. Geralmente, a razão é estabelecida entre o isótopo mais pesado (mais positivo) sobre o mais leve. Como essa relação é normalmente muito pequena, foi criada a notação “δ” e os resultados são expressos na forma de partes por mil (‰). Para a razão isotópica do C utiliza-se como padrão o material calcário conhecido como PDB (Pee Dee Belemnite) e para a razão isotópica do N o padrão utilizado é o N₂ atmosférico (Ometto et al., 2003; Martinelli et al., 2009).

Na vegetação, as variações na assinatura isotópica do carbono (δ¹³C) são largamente influenciadas pelo modo de fotossíntese das plantas. Plantas que exibem um metabolismo C₃ normalmente apresentam valores de δ¹³C entre -25 a -37 ‰ (média em torno de -27 ‰), sendo sua disponibilidade determinada principalmente pelo balanço entre difusão e demanda enzimática de CO₂. Já a estrutura pela qual o CO₂ é fixado em plantas com metabolismo C₄ determina uma discriminação isotópica ao ¹³C diferente das plantas C₃. Dessa forma, plantas C₄ exibem valores mais pesados de δ¹³C, normalmente em torno de -11 a -15 ‰ (média de -12 ‰) (Ometto et al., 2003).

Com relação aos valores da composição isotópica do nitrogênio (δ¹⁵N) na vegetação, a interpretação se torna muito mais complexa que os valores de δ¹³C, uma vez que as fontes de N para as plantas são inúmeras (Martinelli et al., 2009). Os isótopos estáveis de N podem ser empregados na avaliação da capacidade de fixação de N pelas plantas. Assim, as que fixam o N atmosférico exibem uma razão isotópica mais próxima do valor atmosférico de 0 ‰. (Muzuca & Shunula, 2006). Entretanto, as plantas do manguezal podem responder a outras fontes de N, como por exemplo, ao uso de fertilizantes nas localidades adjacentes ao ecossistema (Wooler et al., 2003).

A razão isotópica também pode ser empregada na caracterização das estruturas das cadeias alimentares dos ecossistemas costeiros (Martinelli et al., 2009). Para a biota, o tecido muscular tem sido amplamente utilizado em estudos associados à dieta animal. Os dados de δ¹³C podem ser usados para inferir sobre as fontes de matéria orgânica que compõe a dieta da espécie, enquanto os valores de δ¹⁵N podem ser

aplicados na caracterização de estruturas tróficas nos ecossistemas. A transferência de C e N através da cadeia alimentar resulta em mudanças na razão isotópica devido ao fracionamento. Tem sido estabelecida uma mudança de nível trófico no conteúdo de $\delta^{15}\text{N}$ de 3,4 ‰ mais enriquecidos nos consumidores em relação a suas presas e de 1 ‰ ou menos para o conteúdo de $\delta^{13}\text{C}$ (Vander Zanden & Ramussen, 1999; Fredriksen, 2003; Martinelli *et al.*, 2009). No entanto, as contribuições relativas de múltiplas fontes de matéria orgânica e estruturas tróficas podem dificultar a avaliação, por causa da sobreposição das assinaturas tróficas dos diferentes componentes (Cloern *et al.*, 2002).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Verificar a acumulação e a transferência do mercúrio total em compartimentos bióticos e abióticos (vegetação, sedimento e fauna) do manguezal do rio Paraíba do Sul, utilizando a Composição Elementar e Isotópica do Carbono e do Nitrogênio na identificação de fontes e estruturação da teia trófica.

2.2. Objetivos Específicos

- Vegetação:
 - Determinar as concentrações de Hg total e a composição elementar e isotópica do C e do N em amostras provenientes de um experimento de decomposição de folhas de serapilheira das espécies *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* e *Avicennia germinans*.
- No sedimento:
 - Determinar as concentrações de Hg total e realizar a análise da composição elementar e isotópica do C e do N.
- Na fauna:
 - Verificar os valores de Hg total e da composição isotópica e elementar do C e do N em três espécies de caranguejos com diferentes hábitos alimentares, *Ucides cordatus*, *Aratus pisonii* e *Goniopsis cruentata*.

3. JUSTIFICATIVA

Uma investigação da dinâmica do Hg entre os diferentes compartimentos do manguezal fornecerá subsídios importantes para uma melhor compreensão dos processos que envolvem a acumulação, a transferência e a biodisponibilidade do Hg neste importante ecossistema. A realização deste trabalho contribuirá ainda, juntamente a diversos estudos já realizados no estuário do rio Paraíba do Sul, para o entendimento da dinâmica de processos ecológicos na região, situando o manguezal no contexto de retenção e exportação do Hg na interface continente – oceano. Além disso, a investigação das concentrações do Hg nos caranguejos, considerados um dos componentes bióticos principais do ecossistema, será importante tanto para o contexto ecológico, verificando se os processos de bioacumulação e biomagnificação do Hg estão ocorrendo entre os níveis tróficos do ecossistema, quanto para o contexto da saúde humana, uma vez que uma das espécies estudadas é capturada comercialmente e consumida pela população da região.

4. HIPÓTESES

- A vegetação da floresta de mangue, com suas características fisiológicas e morfológicas, influencia na transferência do Hg para os diferentes compartimentos do ecossistema (sedimento e fauna). Isso ocorre devido à diferença entre as espécies vegetais quanto aos mecanismos fisiológicos para lidar com a elevada salinidade do ambiente. Assim, espera-se que as plantas classificadas como sal-excretoras apresentem concentrações de Hg maiores em suas folhas, possuindo maior influência na transferência de Hg via serapilheira para os compartimentos do que as plantas consideradas sal-excludentes.
- As espécies de caranguejos apresentam diferentes concentrações de Hg no tecido muscular, devido aos seus hábitos alimentares distintos (herbivoria e onivoria), podendo ser observado o processo de biomagnificação do Hg e um fracionamento isotópico do Nitrogênio entre os níveis tróficos do manguezal do rio Paraíba do Sul.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Área de Estudo

A bacia do rio Paraíba do Sul (RPS) é um importante recurso hidrológico na região Sudeste do Brasil, abrangendo os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. A extensão percorrida é de 1.137 km desde a sua nascente, ao sul da Serra da Bocaina (parte da Serra do Mar) e Mantiqueira (ao norte), no Estado de São Paulo, até sua foz em Atafona, na região Norte do Estado do Rio de Janeiro (ICMBio, 2011). Um estudo temporal no RPS foi realizado por Ovalle *et al.* (2013), onde foram investigadas as variações a longo prazo (1997 a 2007) na hidroquímica de sua bacia, no município de Campos dos Goytacazes, através de estimativas dos fluxos anuais e identificando os fatores que os controlam. Muitas variáveis foram avaliadas durante o período de estudo, algumas diretamente relacionadas às estações do ano. Os resultados de longo prazo revelaram um cenário de eutrofização, que associado ao assoreamento do canal do rio no setor inferior da bacia, favoreceram um crescimento de algas quando a baixa precipitação prevalecia. Embora nesse período tenham ocorrido impactos relacionados às atividades antrópicas ao longo de toda a bacia, as águas do RPS apresentam forte resiliência e pode ser considerada fundamental para o abastecimento de água, bem como para as regiões estuarinas e para a cadeia alimentar do ambiente.

A região que compreende a bacia inferior do RPS possui um histórico de utilização do Hg, no final da década de 1970 e início da década de 1980, em duas atividades antrópicas. A primeira diz respeito à utilização de fungicidas organomercuriais no combate de pragas em plantios de cana-de-açúcar, que é considerado até os dias atuais como o principal produto agrícola da região. A segunda foi através do garimpo do ouro, que passou a ser utilizada em maio de 1987 sendo proibido no mesmo ano. Apesar do pouco tempo de duração, foi estimada para o período uma liberação anual de cerca de 150 kg de Hg para os rios da região (Lacerda *et al.*, 1993).

O estuário do RPS, no Estado do Rio de Janeiro, possui o maior manguezal da região norte fluminense, com uma dimensão aproximada de 7,2 km² (Bernini *et al.* 2010). Sua floresta é constituída por *Avicennia germinans* (L.) Stearn., da família Aviceniaceae; *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn.f., da família Combretaceae e

Rhizophora mangle L., da família Rhizophoraceae. Apesar do registro de numerosas ações de degradação no manguezal do RPS, sua floresta ainda é considerada a mais preservada da região (Bernini & Rezende, 2004).

O presente estudo foi realizado no manguezal de Gargaú, no município de São Francisco do Itabapoana. Na área, foram estabelecidos três sítios de amostragem com pouca influência antrópica, previamente selecionados pelo trabalho de Bernini & Rezende (2011)b. Os sítios foram determinados em áreas dominantes em uma das três espécies vegetais típicas da floresta de mangue. O cálculo da dominância relativa (1) e densidade relativa (2) foram obtidos através das seguintes fórmulas (Bernini, 2008):

$$(1) \quad DoR = \frac{ab}{AB} \times 100$$

Onde: ab = área basal de uma espécie

AB = somatório da área basal de todas as espécies

$$(2) \quad DR = \frac{n_i}{N} \times 100$$

Onde: ni = densidade de troncos de uma espécie

N = número total de troncos

Dessa forma, o Sítio 1 foi estabelecido em uma área com *Laguncularia racemosa* (100% de dominância relativa e 100% de densidade relativa), o Sítio 2 com *Rhizophora mangle* (75% de dominância relativa e 97% de densidade relativa) e o Sítio 3 com *Avicennia germinans* (99% de dominância relativa e 98% de densidade relativa) (Figura 4).

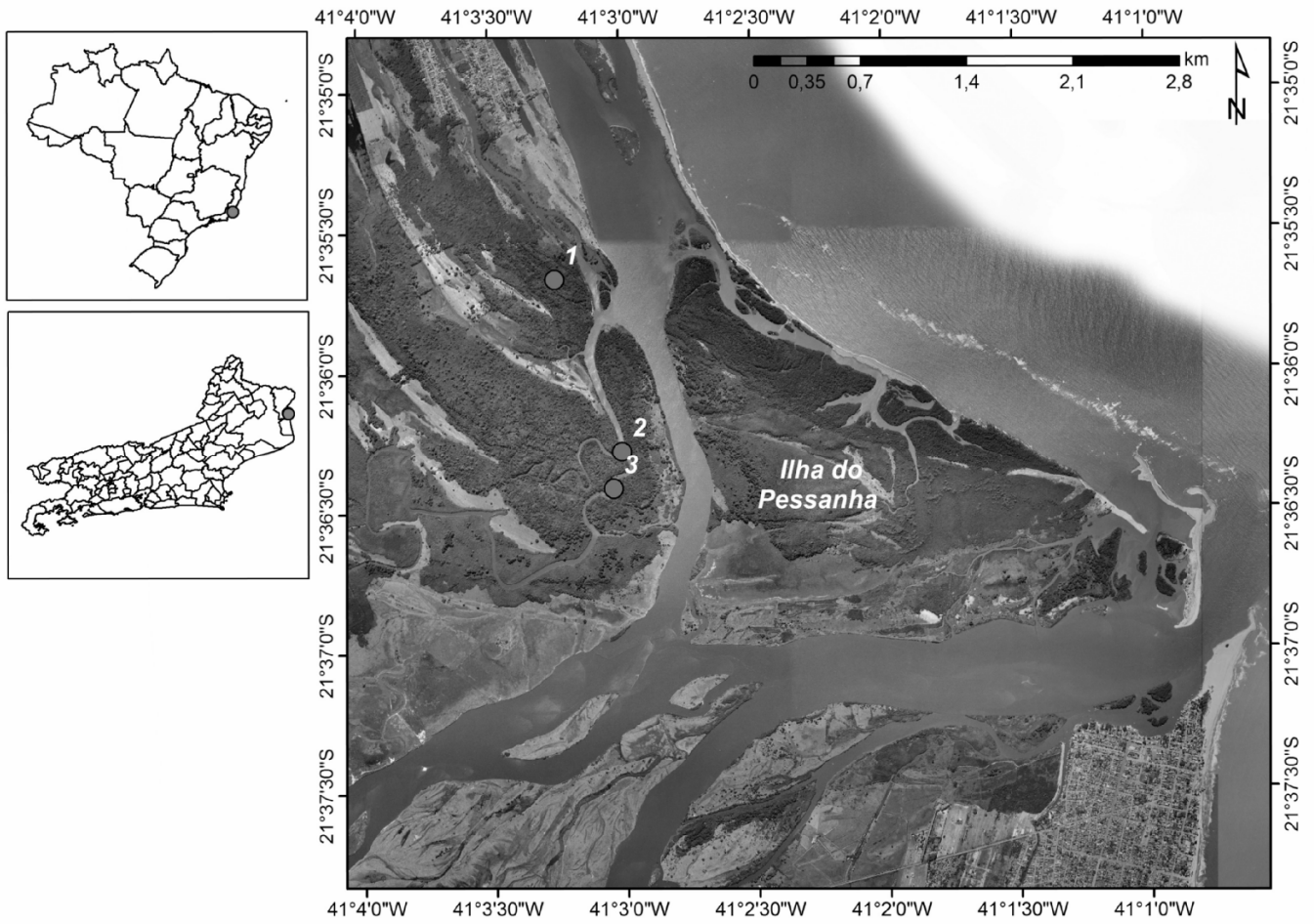


Figura 4: Localização dos sítios de amostragem no manguezal do rio Paraíba do Sul, RJ.

5.2. Amostragem e preparo das amostras

5.2.1. Vegetação

Para a vegetação foram utilizadas amostras de folhas de serapilheira em decomposição obtidas pelo trabalho de Matos (2007). Em tal experimento, foram coletadas folhas amareladas e senescentes de *L. racemosa*, *R. mangle* e *A. germinans* no ano de 2006 nos mesmos sítios de amostragem do presente estudo. Após coletadas, as folhas foram levadas ao laboratório, onde foram limpas e pesadas (peso úmido próximo à 30 g), sendo posteriormente acondicionadas em sacos de nylon (30 cm x 35 cm) com malha de 1,0 mm de diâmetro. Tal acondicionamento permitiu a entrada de água e pequenos organismos, mas impossibilitou o consumo por organismos maiores, o que pode vir a acarretar em uma possível subestimação da degradação *in situ*, uma vez que a macrofauna é responsável pelo consumo de uma fração considerável dos detritos foliares (Huxham *et al.*, 2010).

Após este processo, as amostras foram levadas para os respectivos sítios de amostragem, onde foram fixadas próximo as raízes das árvores, de forma que permanecessem em contato direto com o sedimento e a maré, simulando o processo natural de decomposição. O tempo de coleta analisado foi de 1, 7, 60, 120 e 183 dias de experimento, sendo que cada período de tempo possui três réplicas amostrais de campo.

Posteriormente, as amostras foram novamente levadas ao laboratório onde foram lavadas com água destilada a fim de retirar o sedimento aderido e foram secas em estufa de circulação (60°C por 72 horas). O cálculo da taxa de decomposição para cada período e a descrição do tratamento utilizado encontra-se no trabalho de Matos *et al.* (2012).

5.2.2. Sedimento

A amostragem do sedimento foi realizada em junho de 2012, onde foram coletados quatro pontos de cada sítio de amostragem em diferentes distâncias da margem (5, 25, 45 e 75 metros), que foram estabelecidas de acordo com o tamanho específico de cada área. Para cada ponto, foram coletadas 5 amostras de sedimento

superficial (0-2 cm), que foram utilizadas como réplicas amostrais de campo. Dessa forma, para cada sítio foi obtido um n amostral total de 20.

Após a coleta, as amostras foram levadas ao laboratório onde foram secas por liofilização. Posteriormente, os sedimentos foram separados na fração < 2,0 mm e homogeneizados em moinho de bolas (500 rpm durante 10 minutos).

5.2.3. Fauna

Dentre as espécies de caranguejo analisadas, *Ucides cordatus* é a única capturada com fins comerciais pelas comunidades tradicionais na região. Dessa forma, a amostragem utilizada no presente estudo foi baseada nas capturas comerciais, na Ilha do Pessanha, utilizando os exemplares capturados pelos pescadores para a comercialização, obtidos de uma única coleta em Fevereiro de 2012. Foram obtidos 70 indivíduos adultos, sendo 67 machos e 3 fêmeas. Essa menor incidência de fêmeas na amostragem provavelmente está relacionada a portaria do IBAMA (2003), que proíbe em qualquer época do ano a comercialização de fêmeas ovígeras e de indivíduos de ambos os sexos com a largura da carapaça inferior a 6 cm. Tal aspecto reflete em uma seleção de caranguejos machos na captura pelos pescadores, que são animais maiores e de maior valor comercial.

No laboratório, foram realizadas medições biométricas (comprimento, largura e altura cefalotorácica) de cada indivíduo, feitas com o auxílio de paquímetro em projeção linear (0,1 cm). O peso foi tomado em balança analítica com precisão de 0,01 g. Após este processo, os indivíduos foram agrupados em amostras compostas, formadas por cerca de dois a três caranguejos, agrupados de acordo com semelhanças em relação a largura da carapaça e ao peso. A amostra a ser analisada foi constituída apenas pelo tecido muscular. No total foi obtido um n amostral de 30.

Já para as espécies *Aratus pisonii* e *Goniopsis cruentata*, as coletas foram realizadas manualmente diretamente nas árvores dos respectivos sítios de amostragem utilizados pelo presente estudo. Para o *A. pisonii* foram amostrados 375 indivíduos (152 machos e 223 fêmeas) em três esforços de amostragem (Abril, Junho e Agosto) durante o ano de 2012 e para o *G. cruentata* foram obtidos 6 indivíduos (2 machos e 4 fêmeas). Essa diferença no número de indivíduos capturados se dá em virtude da grande de

dificuldade de captura manual da espécie *G. cruentata*, uma vez que são indivíduos extremamente ágeis, com uma notável capacidade de fuga quando ameaçados.

No próprio campo, os indivíduos coletados foram acondicionados em recipientes de isopores contendo gelo até o retorno ao laboratório, onde foram separados quanto ao sexo e foram submetidos ao mesmo tratamento descrito anteriormente para o *U. cordatus*. Os valores das medições biométricas e pesagem para as três espécies podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Médias gerais das medições biométricas (largura, comprimento e altura da carapaça - mm) e peso (g) para as três espécies de caranguejos do manguezal do rio Paraíba do Sul.

Espécie		Largura da carapaça (mm)	Comprimento da carapaça (mm)	Altura da carapaça (mm)	Peso (g)
<i>Ucides cordatus</i> (n= 30)	Média ± DP	65 ± 3,80	49 ± 2,85	38 ± 3,38	107,65 ± 25,9
	Mín - Máx	57 a 74	41 a 55	31 a 49	73,0 a 160,2
<i>Aratus pisonii</i> (n= 10)	Média ± DP	20 ± 2,67	20 ± 2,75	9 ± 1,78	4,23 ± 2,50
	Mín - Máx	15 a 26	12 a 25	6 a 20	1,42 a 9,21
<i>Goniopsis cruentata</i> (n= 3)	Média ± DP	37 ± 3,51	31 ± 3,51	19 ± 2,65	22,99 ± 5,98
	Mín - Máx	33 a 40	28 a 35	16 a 21	17, 27 a 29,2

Devido ao pequeno tamanho de cada indivíduo de *A. pisonii* (média de 2 cm de largura da carapaça e peso médio de 4 g), foram necessários agrupar dezenas em uma única amostra, a fim de obter a massa mínima necessária para a realização de todas as determinações analíticas, principalmente para o Hg. Para o *G. cruentata* foram utilizados 2 caranguejos com características biométricas semelhantes para compor uma amostra. Para ambas as espécies utilizou-se apenas o tecido muscular para a análise. Ao final foi obtido um n amostral de 10 para o *A. pisonii* e de 3 para o *G. cruentata* e 30 para *Ucides cordatus*. Após este processo, as amostras das três espécies foram liofilizadas, maceradas e homogeneizadas com auxílio de gral e pistilo para as posteriores análises químicas.

5.3. Determinações analíticas

5.3.1. Granulometria

Uma alíquota de sedimento de cada amostra foi separada, após serem previamente peneiradas (< 2 mm) e liofilizadas, para a realização da distribuição granulométrica através do analisador de partículas (Shimadzu SALD-310). A partir dos resultados obtidos foram calculadas as porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica (Tabela 2).

Tabela 2: Frações granulométricas segundo escalas do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*).

Classificação	Diâmetro
Areia grossa	0,6<d<2 mm
Areia média	0,2<d<0,6 mm
Areia fina	0,06<d<0,2 mm
Silte	0,06<d<0,004 mm
Argila	d<0,004 mm

5.3.2. Hg total no Material Vegetal

A metodologia para a determinação do Hg total nas folhas em decomposição foi adaptada dos trabalhos de Rea *et al.* (2002) e Sheehan *et al.* (2005). No processo analítico foram pesadas 0,2 g de amostras previamente trituradas e homogeneizadas, onde foram posteriormente adicionados 4 mL de água MILI-Q, 2 mL de H₂O₂ e 6 mL da solução ácida contendo H₂SO₄/HNO₃ (1:1). O processo de digestão foi efetuado em sistema fechado de microondas, do modelo Mars Xpress da CEM Corporation. O extrato final foi filtrado em papel Whatman 40, sendo aferido a 50 mL com água MILI-Q.

A determinação analítica do Hg foi realizada no Analisador de Hg Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN, com limite de detecção do método de 1 ng.g⁻¹. Para validação da metodologia empregada foi aceito um coeficiente de variação analítico

inferior a 10% entre as réplicas e a exatidão calculada através do uso de padrão certificado externo (*Apple Leaves*) onde se obteve uma recuperação de 92%. As concentrações de Hg que representam os diferentes tempos de coleta do experimento foram obtidas através de médias das triplicatas presentes no campo.

5.3.3. Hg total no Sedimento

Para a determinação do Hg total no sedimento, foi utilizada uma alíquota de 0,3 g previamente peneiradas (fração < 2 mm) e liofilizadas. Foram adicionados 8mL de água régia (3 HCl: 1 HNO₃), sendo os extratos posteriormente levados ao sistema de Microondas, modelo Mars Xpress (CEM), por 25 minutos (10min -Ramp e 15min -Hold) a temperatura de 95 °C e potência de 1600w, metodologia adaptada de Santos *et al.* (2005). Após um resfriamento de 30 minutos, o extrato final foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido até 50 mL com água Mili-Q. A determinação analítica do Hg-Total foi realizada no Analisador de Hg Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN com limite de detecção de 0,4 ng.g⁻¹. Para validação da metodologia foram realizadas triplicatas a cada 5 amostras, com um coeficiente de variação analítico inferior a 10% entre as réplicas. Testes de exatidão para o Hg total utilizando padrão certificado estuarino (NIST – 1646) apresentou uma recuperação ≥ 87%.

5.3.4. Hg total nos Caranguejos

Para a determinação do Hg total nas amostras de caranguejos foi utilizado a metodologia baseada em Bastos *et al.* (1998). As análises para a espécie *Ucides cordatus* foram realizadas no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) na Universidade Estadual do Norte Fluminense. Já as análises das espécies *Aratus pisonii* e *Goniopsis cruentata* foram realizadas em colaboração com o Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR), na Universidade Federal do Ceará.

A metodologia de determinação do Hg total realizada pelo LABOMAR baseou-se na utilização de uma alíquota de 0,5 g da amostra previamente liofilizada. Em seguida, foi adicionado HNO₃ (65%) nos tubos de teflon permanecendo por 1 hora. Após essa etapa as amostras foram levadas ao sistema de microondas (Mars Xpress – CEM

Corporation), por 30 minutos, a temperatura de 200 °C e potência de 800 W. Posteriormente foram adicionados 1 mL de H₂O₂. Os extratos foram aferidos com água MILI-Q em balão volumétrico de 100 mL. A determinação analítica foi realizada no Espectrofotômetro de Absorção Atômica por geração de vapor frio – CVAAS (modelo NIC RA-3 da NIPON), com um limite de detecção da técnica de 0,03 ng.g⁻¹. Foram realizadas quadruplicatas de cada amostra, com um coeficiente de variação analítico inferior a 10% entre as réplicas. Para testes de exatidão do método obtidos pelo LABOMAR foi utilizado o material biológico certificado NIST 2976 Mussel Tissue, com uma recuperação média de 110%.

Já para a metodologia de extração adaptada de Bastos *et al.* (1998) realizada no LCA, foi utilizado uma alíquota de 0,4 g de tecido muscular liofilizado dos caranguejos, onde foram adicionados 1 mL de H₂O₂ 30% (em gelo) e em seguida adicionou-se 3 mL, em etapas de 1 mL, de uma solução de H₂SO₄(conc)/HNO₃(conc) (1:1). Após essa etapa os tubos foram levados para o bloco digestor à 60 °C até completa solubilização. Posteriormente adicionou-se 5 mL de KMnO₄ (5%) e aqueceu-se à 60 °C em bloco digestor por 30 minutos. Após o resfriamento, as amostras foram tituladas com solução de cloreto de hidroxilamina (12%) até o ponto de viragem e filtradas. Aferiu-se o volume a 20 mL utilizando-se água Mili-Q. A determinação analítica foi realizada no Analisador de Hg Quick Trace M-7500 da CETAC, com um limite de detecção da técnica de 1 ng.g⁻¹. Foram realizadas triplicatas a cada 5 amostras, com um coeficiente de variação analítico inferior a 10% entre as réplicas. Testes de Exatidão do método realizados no LCA foram realizados utilizando o padrão de referência para peixes (DORM 2), com uma recuperação ≥ 90%.

5.3.5. Composição Elementar e Isotópica do Carbono e do Nitrogênio

Para a determinação elementar e isotópica, as amostras foram devidamente pesadas em cápsulas de estanho apropriadas, utilizando 2 mg para amostras de serapilheira, 0,5 mg para as amostras dos caranguejos e 10 mg para o sedimento. As razões isotópicas foram determinadas em Espectrômetro de Massa Isotópica Thermo Finnigan Delta V Advantage acoplado ao Analisador Elementar Flash 2000 (Organic elemental analyzer - Thermo Scientific). Para a determinação Elementar os valores são expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a

cada 20 amostras. O nível de reprodutibilidade analítica dentro da mesma amostra foi acima de 95 %. O limite de detecção para C e N foram 0,05 %, 0,02 %, respectivamente (Meyers, 1994). Para a Composição Isotópica do C e do N os resultados são obtidos inicialmente relativos a padrões de trabalho para depois serem expressos em relação ao carbonato da formação Pee Dee (Belemnite) para $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e em relação ao N_2 atmosférico para $\delta^{15}\text{N}$ (‰). A precisão da análise é de 0,1‰. (Kennedy *et al.*, 2005; Meyers, 1994; Cloern *et al.*, 2002).

5.4. Tratamento Estatístico

Para os dados referentes às concentrações de Hg, composição isotópica e elementar nas diferentes áreas de estudo, primeiramente, foi realizado o teste de Kolmogorov - Smirnov para avaliar as premissas da análise de variância (homocedasticidade e normalidade). No entanto, como as premissas não foram aceitas (normalidade), foi realizado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para averiguar diferenças significativas, seguido do Teste de Dunn. Os testes foram realizados no programa Statistica 7.0 e GraphPad Prism 5 Demo. Foi realizada correlação de Spearman (não paramétrico), a fim de se verificar correlações entre as variáveis consideradas relevantes, utilizando o programa Statistica 7.0.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Vegetação

A variação média de Hg total nas folhas de serapilheira durante o processo de decomposição está representada na Figura 5. No geral todas as espécies apresentaram aumento nas concentrações de Hg, com os valores variando de 54 a 346 ng.g^{-1} ($165 \pm 62 \text{ ng.g}^{-1}$) para *L. racemosa*, 98 a 244 ng.g^{-1} ($150 \pm 90 \text{ ng.g}^{-1}$) para *R. mangle* e 73 a 417 ng.g^{-1} ($220 \pm 159 \text{ ng.g}^{-1}$) para *A. germinans*. O aumento da concentração do Hg demonstra que este elemento está associado aos compostos mais estáveis assim como uma incorporação por parte da comunidade microbiana presente no material em decomposição, uma vez que os fungos são conhecidos por sequestrarem Hg e outros metais, como zinco e cádmio (Rasmussen *et al.*, 1991; Moore *et al.*, 1995).

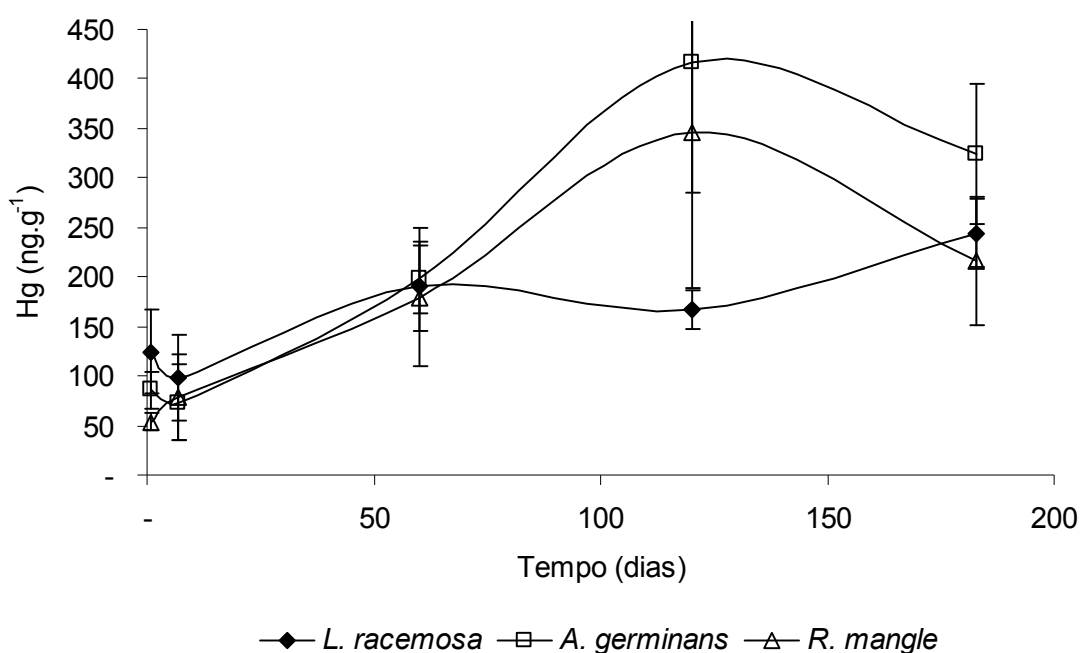


Figura 5: Concentrações médias de Hg total nas folhas de serapilheira durante o processo de decomposição.

Dentre as espécies estudadas, *A. germinans* foi a que apresentou as maiores concentrações de Hg, seguida por *L. racemosa* e *R. mangle*. Este mesmo padrão foi observado por Fragoso (2011) quando analisou a concentração de Hg na fração folhas da serapilheira. Este trabalho utilizou como amostras folhas de serapilheira obtidas pelo estudo de Bernini & Rezende (2011)a. Em cada sítio de amostragem (os mesmos utilizados no presente estudo) foram instaladas cestas coletoras suspensas a 1,3 m do sedimento, não permitindo o contato diário com a maré. A serapilheira depositada nos coletores foi amostrada quinzenalmente durante um ano. Os valores médios de Hg para as folhas de serapilheira foram de $53 \pm 3,7$ (12 a 75 ng.g^{-1}); $21 \pm 2,0$ (4,9 a 37 ng.g^{-1}) e $18 \pm 1,4$ (2,5 a 35 ng.g^{-1}) para *A. germinans*, *L. racemosa* e *R. mangle*, respectivamente. Tais valores encontram-se abaixo dos observados para as folhas de serapilheira em processo de decomposição. Tal diferença poderia ser justificada pelas fontes potenciais de Hg para ambas as amostras. Para as folhas dispostas sob o dossel e, conseqüentemente para as folhas de serapilheira, a atmosfera é considerada a principal fonte de entrada do Hg, através dos processos de deposição seca e úmida (Grigal, 2002; Rea *et al.*, 2001; St. Lois *et al.*, 2001), já para o material em decomposição no ambiente, fontes adicionais de enriquecimento de Hg devem ser consideradas, uma vez que o material encontra-se em contato direto com o sedimento e a maré.

O aumento nos valores de Hg durante a decomposição de serapilheira também foi registrado por outros trabalhos. Demers *et al.* (2007) quantificou tais valores em dois tipos de florestas nos EUA, em espécies decíduas e coníferas, durante 750 dias de experimento. O enriquecimento na concentração de Hg total foi de 141% (57 a 119 ng.g^{-1}) em folhas decíduas e de 128% (39 a 89 ng.g^{-1}) em coníferas. Padrões semelhantes foram reportados por Hall & St. Louis (2004) em 800 dias de experimento, onde a variação foi de 247% (7 a 41 ng.g^{-1}) em espécies decíduas e de 137% (14 a 35 ng.g^{-1}) em coníferas. Os autores atribuíram o acréscimo nos valores de Hg ao aumento da comunidade microbiana (fungos e bactérias) no material em decomposição. Para ambos os trabalhos as concentrações de Hg foram ligeiramente inferiores ao observado pelo presente estudo. No entanto, um dos aspectos que diferem o ecossistema de manguezal dos ecossistemas florestais terrestres é a influência diária da maré, o que pode contribuir para uma maior carga de Hg no material em decomposição, através do processo de deposição de material particulado fino na superfície das folhas, assim como para a lixiviação de matéria orgânica mais lábil. As concentrações de Hg total no

material particulado fino (MPS-F) no RPS foram obtidas pelos trabalhos de Marques (2010), com valores médios de $226 \pm 121 \text{ ng.g}^{-1}$ para a área de manguezal e Almeida *et al.* (2007), com uma concentração média de Hg de $189 \pm 25 \text{ ng.g}^{-1}$ na porção inferior do RPS. Além disso, a fração coloidal também pode vir a ser retida junto ao material em decomposição através do processo de adsorção ou floculação, contribuindo para o enriquecimento de Hg nas folhas. No trabalho de Almeida *et al.* (2007), embora em menor proporção que o MPS-F, a fração coloidal foi a que apresentou as maiores concentrações de Hg, variando de 470 a 740 ng.g^{-1} .

O trabalho de Pokharel & Obrist (2011) realizou dois experimentos, no laboratório e no campo, utilizando quatro tipos florestais diferentes dos EUA. No laboratório, as amostras ficaram sob condições controladas na qual se minimizou a adsorção adicional de Hg proveniente da atmosfera e de outras fontes. Já no campo, amostras similares de serapilheira ficaram expostas na área de coleta usando sacos de decomposição específicos (“litterbags”) por um período de 1 ano. Os resultados mostraram que as concentrações de Hg aumentaram significativamente em todas as espécies estudadas (laboratório e campo), havendo um enriquecimento de Hg de até 65% nas amostras do campo comparado às encubadas pelo mesmo período no laboratório, indicando uma possível adsorção adicional de Hg proveniente da atmosfera. Além disso, todas as espécies mostraram diferenças quanto à acumulação de Hg ao longo do processo de decomposição, sugerindo que a emissão, retenção e adsorção de Hg são dependentes do tipo de serapilheira, ou seja, da qualidade da matéria orgânica.

Com relação à composição elementar das amostras, pode-se observar uma diminuição no teor de carbono orgânico (CO) para todas as espécies a partir do segundo mês de degradação (Figura 6 a). Uma diminuição mais acentuada nos valores de CO foi observada para a espécie *A. germinans* variando de uma média de $45,5 \pm 1,2\%$ no 1º dia para $15,5 \pm 2,9\%$ com 183 dias de experimento. Seguido pela *R. mangle*, que variou de $42,6 \pm 5,9\%$ a $19,6 \pm 5,2\%$ e, *L. racemosa* variando de $41,7 \pm 1,1\%$ a $32,4 \pm 3,5\%$. Dittmar & Lara (2001) constataram uma perda de cerca de 75% de CO em escalas de semanas, que foi atribuída principalmente aos processos de lixiviação e mineralização da matéria orgânica. Twilley *et al.* (1997) observaram uma perda de 20-40 % de CO da serapilheira em decomposição em um período de 10-14 dias, associada principalmente a lixiviação pela água do mar.

Em relação ao conteúdo de nitrogênio total (N total), durante a degradação da serapilheira pode ser observada tendência de aumento durante o experimento, com queda no último mês para *A. germinans* (Figura 6 b). Esse enriquecimento nos valores pode estar associado ao aumento da colonização microbiana (fungos e bactérias) sob o material em decomposição, favorecendo os processos de fixação do N₂ atmosférico e imobilização do N, a qual é mediada por atividade microbiana do N inorgânico para a forma orgânica durante a decomposição da serapilheira (Twilley *et al.*, 1986; Fourqurean & Schrlau, 2003; Goneea *et al.*, 2004).

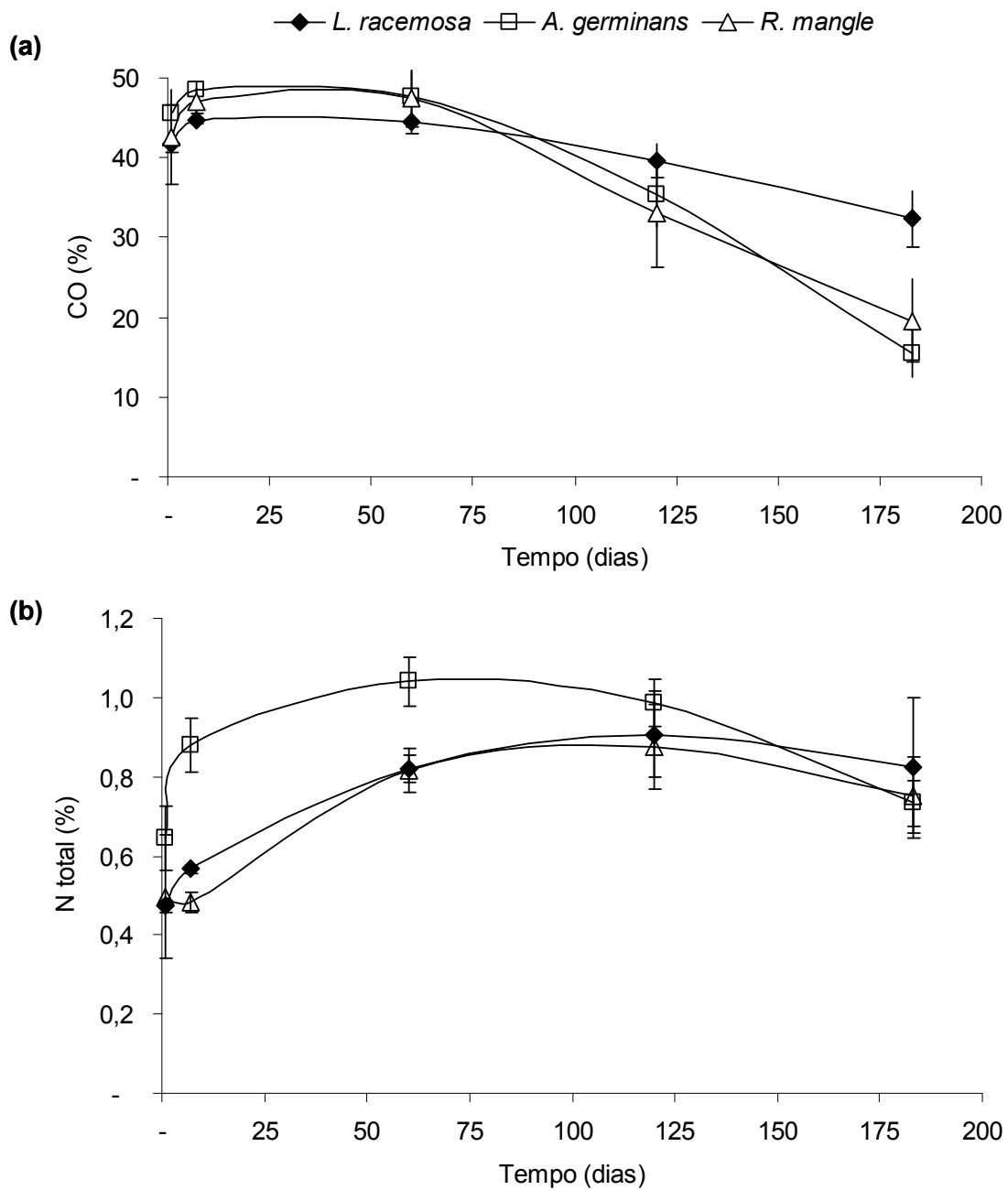


Figura 6: Teores de Carbono Orgânico (a) e Nitrogênio total (b) nas folhas de serapilheira em decomposição.

Dentre as espécies, *A. germinans* foi a que apresentou os maiores valores de N total ($0,86 \pm 0,16$ %; média \pm desvio padrão), seguido por *L. racemosa* ($0,72 \pm 0,19$ %) e *R. mangle* ($0,67 \pm 0,19$ %). Esse padrão no conteúdo de N entre as espécies também

foi observado tanto para folhas de serapilheira na região (Ribas, 2007; Passarelli, 2011) quanto para folhas adultas, ou seja, folhas coletadas diretamente das árvores (Bernini, 2003; Bernini *et al.*, 2006). Segundo Popp *et al.* (1984), o maior teor de N observado em *A. germinans* pode ser devido ao maior acúmulo do soluto glicinbetaína no citoplasma, que é rico em nitrogênio, como parte de seu mecanismo de tolerância aos sais.

O maior conteúdo de N apresentado por *A. germinans*, por sua vez, refletiu em uma razão (C:N)_a menor (53 ± 6), comparado a *L. racemosa* (67 ± 8) e *R. mangle* (72 ± 9). Durante a decomposição, todas as espécies apresentaram uma diminuição da razão (C:N)_a (Figura 7). A razão (C:N)_a pode ser utilizada como indicativo para o grau de degradação da serapilheira e em muitos trabalhos tem sido observada diminuição da razão (C:N)_a com o aumento do estágio de decomposição (Fourqurean & Schrlau, 2003; Fioretto *et al.*, 2005; Koch *et al.*, 2010; Pokharel & Obrist, 2011). Tal diminuição pode ser explicada por um enriquecimento de N por parte dos microorganismos nas folhas em decomposição, por meio da fixação do N₂ e imobilização bacteriana e, principalmente, pelos processos de lixiviação e respiração, que poderiam ocasionar uma liberação rápida de C na forma de CO₂ (Dittmar & Lara, 2001; Fourqurean & Schrlau, 2003; Fioretto *et al.*, 2005). Além disso, é válido ressaltar que a razão (C:N)_a pode sofrer a influência de outros processos, como amonificação, nitrificação e desnitrificação (Gonneea *et al.*, 2004).

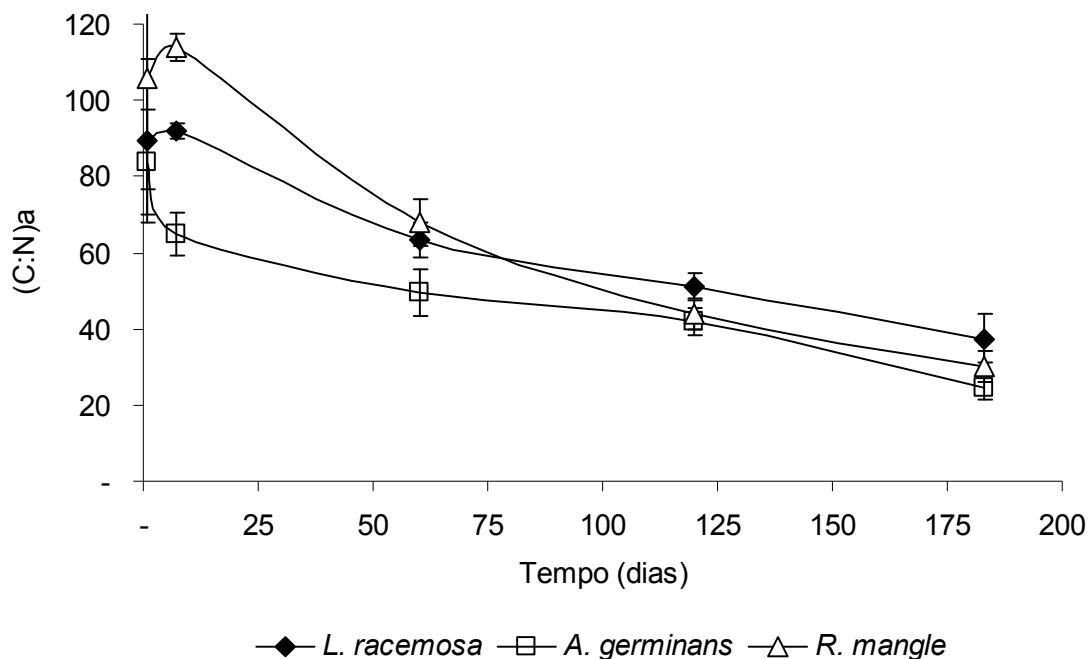


Figura 7: Variação da razão (C:N)_a durante o processo de decomposição das folhas de serapilheira.

De forma geral, observa-se maior taxa de decomposição em folhas que apresentam maior conteúdo de N e menor razão (C:N)_a (Twilley *et al.*, 1986; Mckee & Faulkner, 2000). No presente estudo, tais características foram observadas para a espécie *A. germinans*. Esses resultados estão de acordo com o padrão descrito por Matos *et al.* (2012), o qual avaliou as taxas de decomposição nas folhas de serapilheira das mesmas espécies no manguezal do RPS, destacando *A. germinans* como a espécie que apresentou a maior taxa de decomposição ($k=1,95$) e o menor tempo de meia-vida (64 dias), ou seja, o tempo necessário para que ocorra a decomposição de 50% de suas folhas.

Foi verificada relação negativa e significativa entre a razão (C:N)_a e as concentrações de Hg total nas folhas de serapilheira durante a decomposição ($R^2=0,669$, $n=15$, $p<0,01$ para *A. germinans*, $R^2=0,650$, $n=15$, $p<0,01$ para *R. mangle* e $R^2=0,438$, $n=15$, $p<0,01$ para *L. racemosa*) (Figura 8). Isto mostra que os maiores valores de Hg encontram-se associados ao material que apresenta uma menor razão (C:N)_a, o que corresponde as fases finais do experimento de decomposição (Figura 6 e 7). Essa associação sugere que o crescimento da comunidade microbiana (fungos e bactérias)

que ocorre no material decomposto contribui tanto para o aumento nos valores de N e, assim, acarretando em diminuição da razão $(C:N)_a$, quanto para enriquecimento nas concentrações de Hg com o decorrer do tempo.

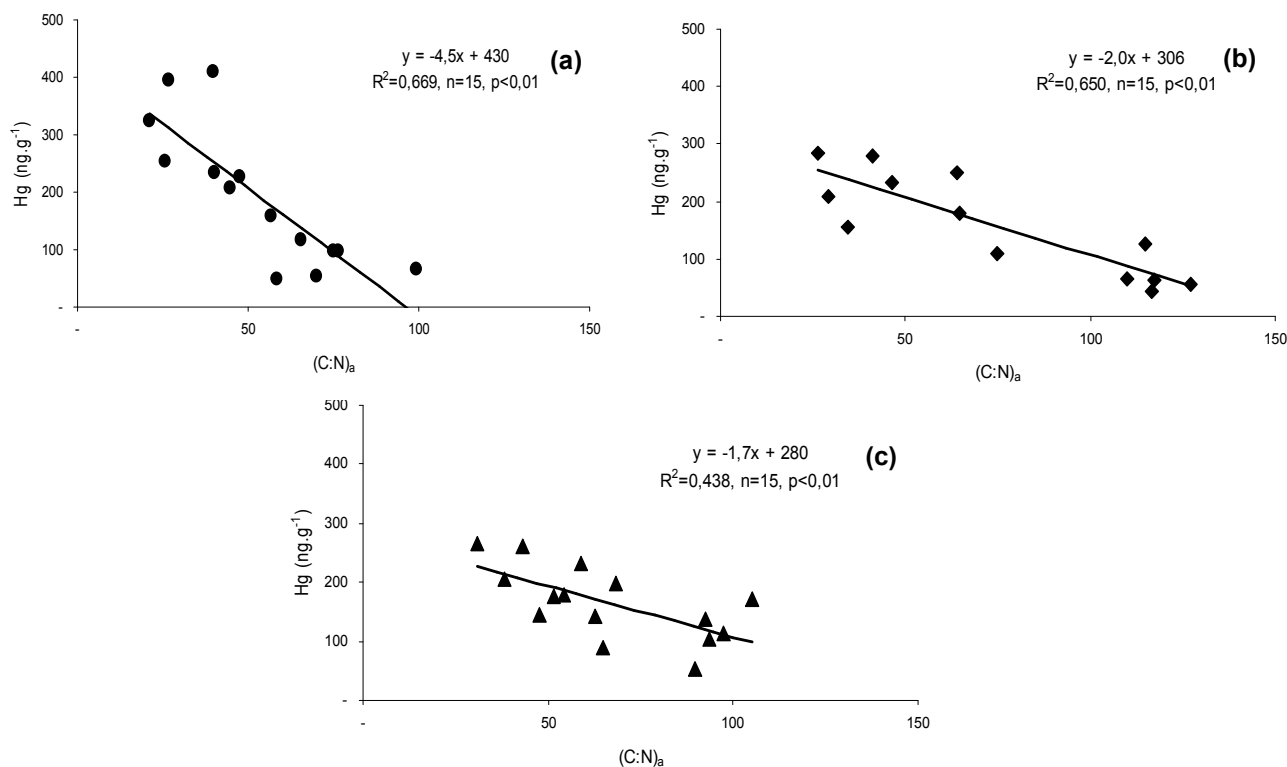


Figura 8: Relação entre o Hg total e a razão $(C:N)_a$ nas folhas de serapilheira em decomposição. (a) *Avicennia germinans*, (b) *Rhizophora mangle* e (c) *Laguncularia racemosa*.

Em relação à composição isotópica do C ($\delta^{13}C$) durante o processo de decomposição, a espécie *L. racemosa* apresentou uma assinatura mais leve ($-30,43 \pm 3,11\%$), enquanto *A. germinans* valores mais pesados ($-27,16 \pm 0,78\%$), com *R. mangle* apresentando uma assinatura intermediária ($-29,21 \pm 3,01\%$) (Figura 9). Para os isótopos de N ($\delta^{15}N$), *A. germinans* obteve valores mais pesados ($6,05 \pm 0,72\%$) que *L. racemosa* ($4,23 \pm 0,60\%$) e *R. mangle* ($4,18 \pm 0,86\%$). Todas as espécies apresentaram diferenças significativas entre si quanto à assinatura isotópica do C (Teste de Kruskal-Wallis $H_{45} = 28,80$, $p < 0,0001$, seguido pelo Teste de Dunn) (Figura 10). Para os isótopos de N a espécie *A. germinans* diferiu estatisticamente das demais (Kruskal-Wallis $H_{45} =$

25,21, $p < 0,0001$, seguido pelo Teste de Dunn) (Figura 10), provavelmente associado ao maior conteúdo de N apresentado por essa espécie.

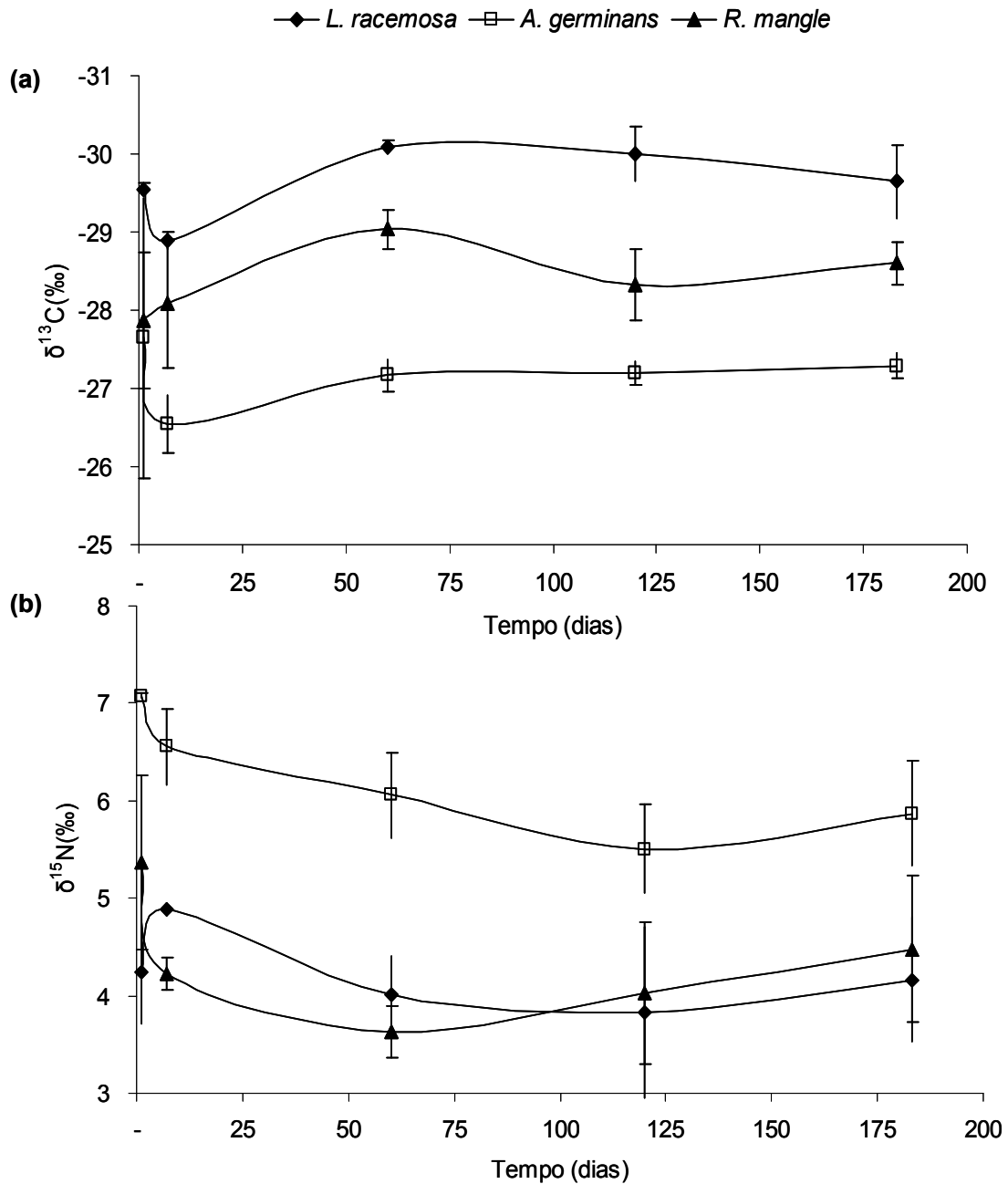


Figura 9: Composição isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) nas folhas de serapilheira durante a decomposição.

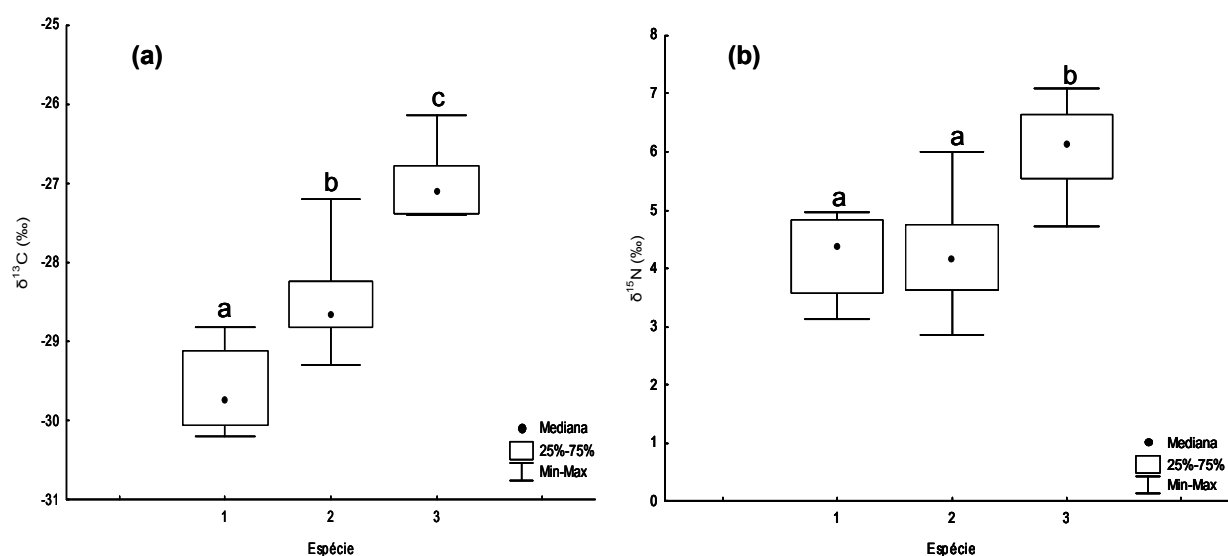


Figura 10: Valores de mediana para a composição isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) na serapilheira em decomposição de *L. racemosa* (Espécie 1), *R. mangle* (Espécie 2) e *A. germinans* (Espécie 3). Letras diferentes indicam diferenças significativas.

A perda inicial da biomassa vegetal durante a decomposição da matéria orgânica é atribuída primeiramente ao processo de lixiviação de compostos solúveis em água (Benner *et al.*, 1990; Kalbitz *et al.*, 2006; Klotzbücher *et al.*, 2011), havendo perda preferencial dos compostos lábeis, como os aminoácidos, que são enriquecidos com átomos ^{13}C , contribuindo, dessa forma, para que a matéria orgânica remanescente se torne enriquecida em átomos ^{12}C (Twilley *et al.*, 1997; Wakeham *et al.*, 1997). Isto poderia estar contribuindo na diminuição de $\delta^{13}\text{C}$ durante as fases iniciais da degradação da serapilheira. Além disso, após a lixiviação a perda de biomassa se torna menor e o remanescente foliar passa a ser constituído basicamente por polissacarídeos, como celulose e hemicelulose e, lignina (Benner *et al.*, 1990; Klotzbücher *et al.*, 2011). Em longo prazo, há predominância da lignina em relação aos polissacarídeos, contribuindo para que a assinatura isotópica do C se torne mais negativa, uma vez que na molécula de lignina os átomos ^{13}C são reduzidos (Benner *et al.*, 1987; Kalbitz *et al.*, 2006; Klotzbücher *et al.*, 2011).

De maneira geral, a continuidade do processo de decomposição da serapilheira é regulada pela degradação da molécula de lignina, uma vez que suas unidades

estruturais são relativamente fortes, geralmente ligadas por pontes C-C, éster-C e éter-C, fazendo com que a lignina seja relativamente resistente a degradação microbiana, o que leva à sua preservação por muito mais tempo que outras formas de matéria orgânica primária (Hedges & Ertel, 1982; Thevenot *et al.*, 2010; Klotzbücher *et al.*, 2011). Dessa forma, a lignina pode ser caracterizada como um material recalcitrante seletivamente conservado (Klotzbücher *et al.*, 2011). Seu grau de degradação pode ser controlado por condições ambientais, como pH e temperatura, principalmente por influenciar os microorganismos decompositores presente no ecossistema (Middleton & Mckee, 2001; Thevenot *et al.*, 2010).

O conteúdo de lignina presente nas amostras pode ser representado quantitativamente pelo λ_8 , que é constituído pelo somatório dos fenóis siríngicos (S), vanílicos (V) e cinâmicos (C) (Thevenot *et al.*, 2010). A perda dos fenóis derivados da lignina pode ser relacionada à taxa de decomposição do tecido vegetal, quando no geral uma espécie com processo de degradação mais acelerado tenderia a possuir λ_8 menor ou ter perda maior dos fenóis derivados da lignina. Lima (2013) caracterizou os fenóis de lignina nas folhas de serapilheira provenientes do mesmo experimento de decomposição que foi utilizado no presente estudo para as três espécies vegetais do manguezal do rio Paraíba do Sul. Em tal estudo, *A. germinans* apresentou valor inicial de λ_8 maior que as demais espécies. No entanto, ao se comparar a perda dos fenóis de lignina através dos valores iniciais e finais do λ_8 , foi verificado uma maior perda dos fenóis de lignina para *A. germinans*, com uma diferença no λ_8 de aproximadamente 3 mg/100 mg CO, indicando uma decomposição mais acelerada. Para *R. mangle* foi observada menor diferença no λ_8 (~1,2 mg/100 mg CO) e *L. racemosa* apresentou aumento no λ_8 de cerca de 0,7 mg/100 mg CO. Neste sentido, ao se comparar com os dados de decomposição para cada espécie apresentados por Matos *et al.* (2012), que verificou uma maior taxa de decomposição para *A. germinans*, seguida por *R. mangle* e *L. racemosa*. Pode ser observada uma associação entre a taxa de decomposição e a perda dos fenóis de lignina somente para *A. germinans*. No entanto, os resultados de λ_8 são expressos em relação ao teor de CO na amostra e não em relação à massa, e quando se compara com o conteúdo de CO nas respectivas amostras (Figura 6), o que se observa é que a ordem de decaimento entre as espécies segue a mesma tendência (*A. germinans* > *R. mangle* > *L. racemosa*).

Com relação aos isótopos de N, a sua interpretação no tecido vegetal se torna muito mais complexa que a assinatura isotópica do C devido às inúmeras fontes de N disponíveis para as plantas. Provavelmente, por se tratar de um elemento limitante, as plantas desenvolveram ao longo de seu processo evolutivo diversos mecanismos a fim de aproveitar as diferentes fontes de N disponíveis no ambiente. Dessa forma, as plantas são capazes de receber tanto o N proveniente da atmosfera, por meio da fixação biológica ou por processos de deposição atmosférica, quanto das várias formas possíveis de N presente no solo/sedimento, inclusive o N orgânico (Martinelli *et al.*, 2009). Diferenças na disponibilidade de N em se tratando de pequenas escalas espaciais também causam o fracionamento do $\delta^{15}\text{N}$ (Mckee *et al.*, 2002).

Durante a decomposição da serapilheira, pode-se observar uma tendência de assinatura isotópica mais leve do N (Figura 8b). Diversos processos podem estar contribuindo para a diminuição do $\delta^{15}\text{N}$, como a imobilização do N pelos microorganismos, a fixação do N_2 atmosférico pelas bactérias, o qual possui um sinal isotópico de 0‰ e também uma assimilação do nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) durante a decomposição. Além disso, pode estar ocorrendo um processo de remineralização seletiva do N isotopicamente mais pesado (Currin *et al.*, 1995; Caraco *et al.*, 1998; Fourqurean & Schrlau, 2003).

A diminuição nos valores de $\delta^{15}\text{N}$ também foi observada nos trabalhos de Currin *et al.* (1995), estudando a espécie *Spartina alterniflora*, e por Fourqurean & Schrlau (2003), estudando folhas de *R. mangle* durante um ano de decomposição. Os autores associaram a diminuição da composição isotópica ao processo de fixação biológica do N_2 e à imobilização de fontes ambientais de N pela microbiota. Entretanto, Caraco *et al.* (1998) observaram um aumento tanto nos valores de N quanto nos de $\delta^{15}\text{N}$, acompanhado por uma diminuição da $\delta^{13}\text{C}$ na espécie *Quercus rubrum*. As diferenças observadas entre os trabalhos podem estar associadas as fontes distintas de N disponíveis em cada ambiente, no caso de Caraco *et al.* (1998), os autores associaram as alterações ao N liberado de compostos como o nitrato (NO_3^-) e o amônio (NH_4^+) dissolvidos na água do rio, que possuem um sinal isotópico mais pesado. Além disso, a assinatura isotópica do N no manguezal também pode ser influenciada pela alternância de inundação do substrato. Uma vez que, as variações de maré podem prejudicar o processo de mineralização da matéria orgânica e, conseqüentemente, dificultar os processos de nitrificação e desnitrificação. Dessa forma, a matéria orgânica presente no

sedimento se tornaria pouco enriquecida em átomos de ^{15}N , contribuindo para um menor $\delta^{15}\text{N}$. Entretanto, é descrito que na superfície do sedimento o N encontra-se presente principalmente na sua forma orgânica e, portanto, tais reações não teriam efeito (Twilley *et al.*, 1986; Martinelli *et al.*, 2009).

6.2. Sedimento

No manguezal do RPS há predominância de sedimentos finos em todas as áreas analisadas (Figura 11), com a fração silte-argila ($d < 63\mu\text{m}$) variando de 73 a 85% no sítio 1, com dominância em *L. racemosa*; de 59 a 74% no sítio 2, dominante em *R. mangle* e de 76 a 89% no sítio 3, dominante em *A. germinans*. No restante do sedimento pode ser observado o predomínio das frações de areia fina e areia muito fina, embora em algumas distâncias amostradas possam ser observadas uma pequena proporção de partículas mais grosseiras.

A biogeoquímica dos ambientes de manguezal propicia condições favoráveis para a retenção de metais (Sadiq & Zaidi, 1994; Tam & Wong, 1995, Silva *et al.*, 2003). Neste sentido, um dos aspectos característicos do ecossistema é o elevado teor de sedimentos finos, e os metais, por sua vez, apresentam tendência clara de associação com a fração silte - argila, a qual possui maior área superficial e conseqüentemente maior capacidade de adsorção dos metais, inclusive o Hg (Siqueira *et al.*, 2004; Bianchi, 2007). Essa tendência foi verificada no manguezal de estudo através de uma relação positiva significativa entre conteúdo de Hg total e a fração silte-argilosa do sedimento de cada sítio (Figura 12). Vários trabalhos em regiões estuarinas têm relatado a associação do Hg total com a fração silte-argilosa (Kehrig *et al.*, 2003; Sanders *et al.*, 2008; Araújo *et al.*, 2010; Azevedo *et al.*, 2011). Outra relação significativa foi observada entre os valores de Hg total e o conteúdo de CO ($r_s = 0,932$, $n=20$, $p < 0,05$ no sítio 1; $r_s = 0,839$, $n=15$, $p < 0,05$ no sítio 2; $r_s = 0,628$, $n=20$, $p < 0,05$ no sítio 3). Esta correlação positiva e significativa sinaliza para a importância da matéria orgânica na acumulação e distribuição do Hg na matriz sedimentar do manguezal do RPS. Outros estudos em estuários também observaram o mesmo padrão (Marchand *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2007; Almeida & Souza, 2008).

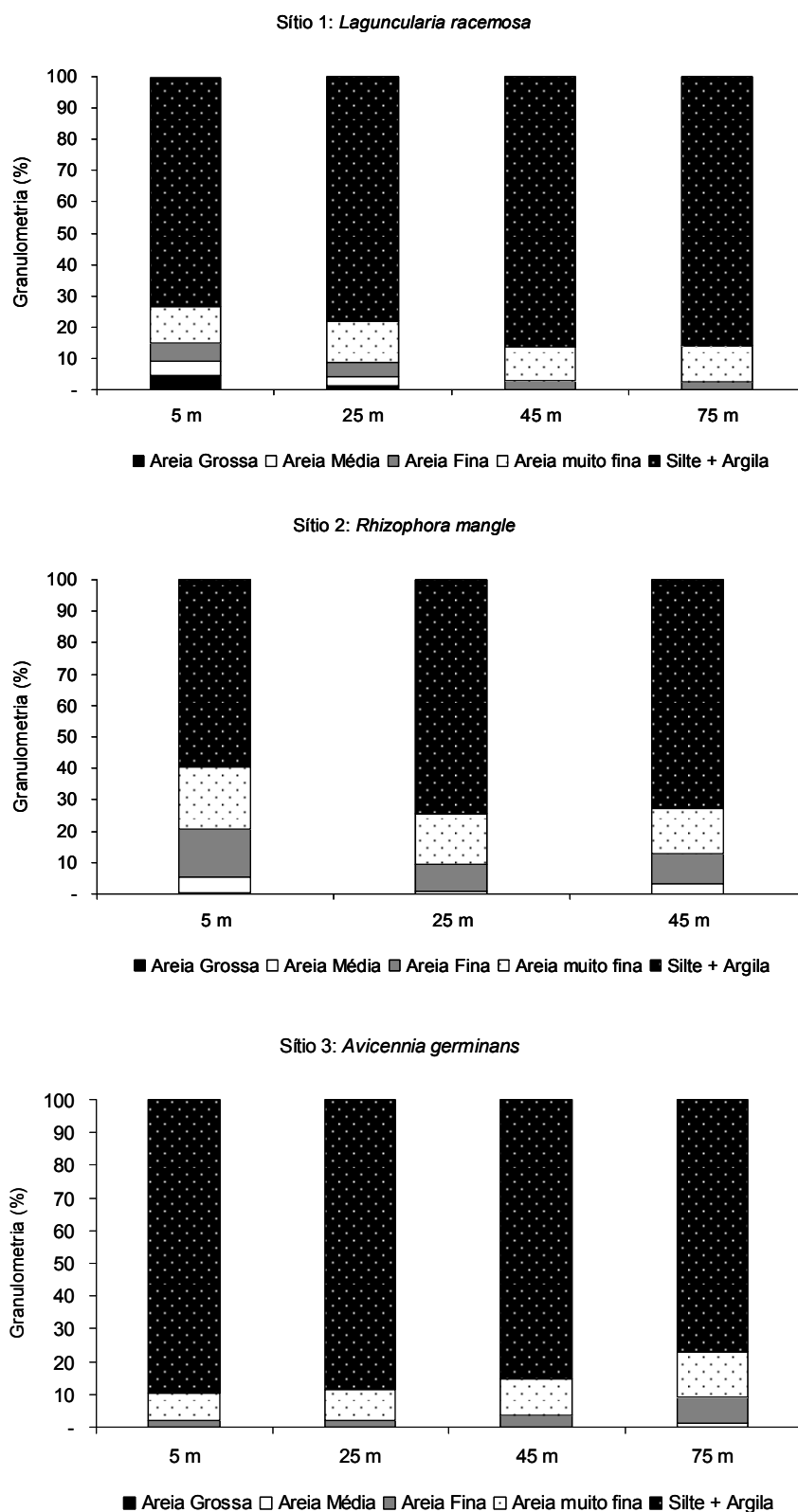


Figura 11: Distribuição das frações granulométricas do sedimento para cada distância da margem dos sítios de amostragem do manguezal do rio Paraíba do Sul.

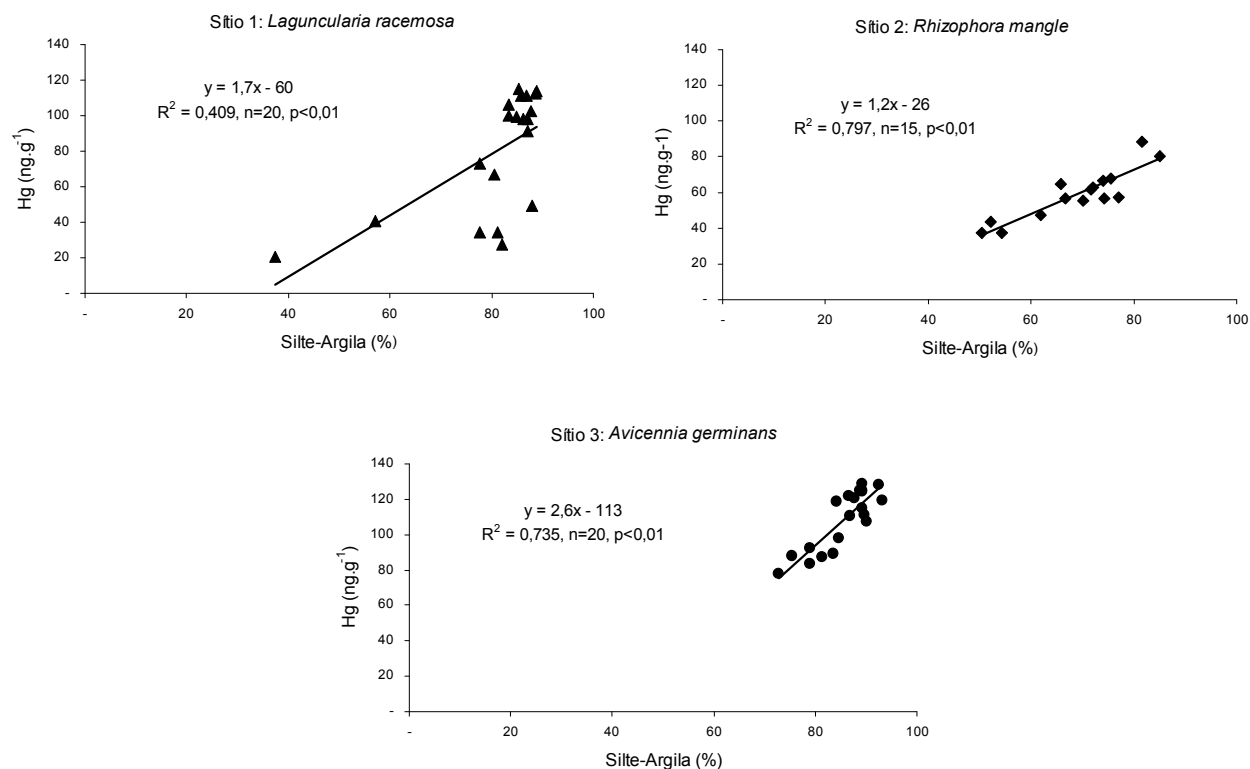


Figura 12: Relação entre o Hg total e a fração silte-argila do sedimento do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*) do manguezal do rio Paraíba do Sul.

As concentrações médias de Hg total no sedimento das diferentes áreas amostradas estão representadas na Figura 13. Os valores médios de Hg correspondente ao Sítio 1 (*L. racemosa*) foram de $81 \pm 32 \text{ ng.g}^{-1}$ (20 a 120 ng.g^{-1}); para o Sítio 2 (*R. mangle*) foram de $62 \pm 15 \text{ ng.g}^{-1}$ (37 a 92 ng.g^{-1}) e para o Sítio 3 (*A. germinans*) de $110 \pm 16 \text{ ng.g}^{-1}$ (78 a 129 ng.g^{-1}). Não foi observado um padrão das concentrações de Hg com a distância da margem de cada sítio. Dentre as áreas, o Sítio 3 dominante em *A. germinans*, apresentou as maiores concentrações de Hg diferindo estatisticamente dos demais (Kruskall-Wallis $H_{55}=23,67, p<0,0001$ e Teste de Dunn) (Figura 14).

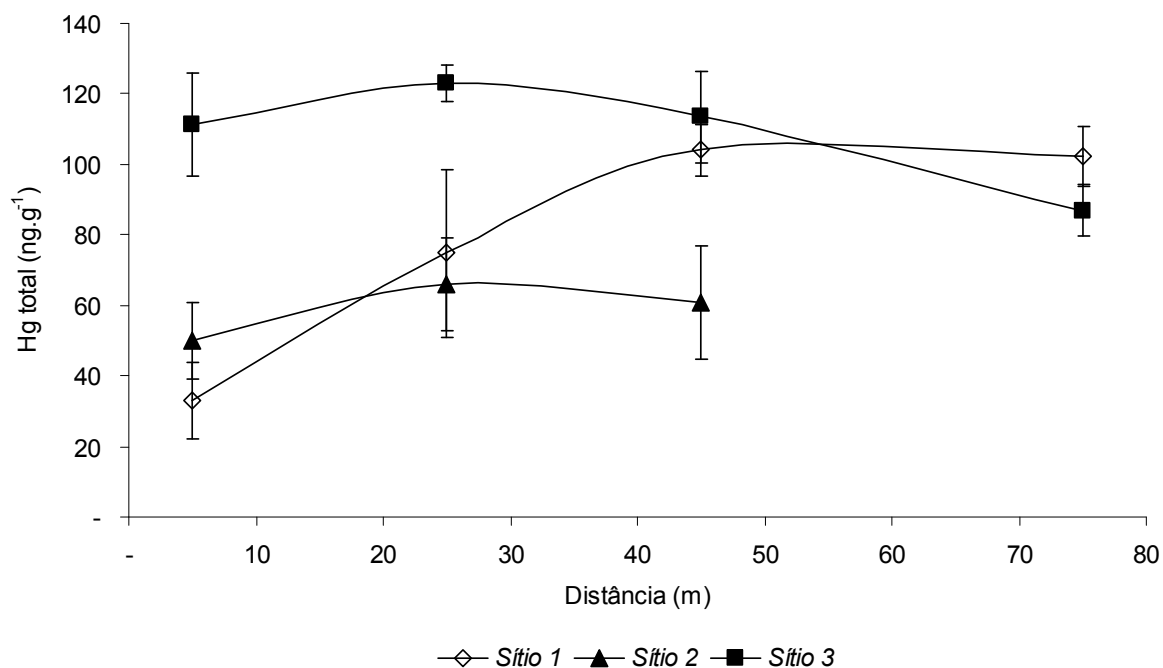


Figura 13: Concentrações médias de Hg total nos sedimentos amostrados em diferentes distâncias da margem do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*) do manguezal do rio Paraíba do Sul.

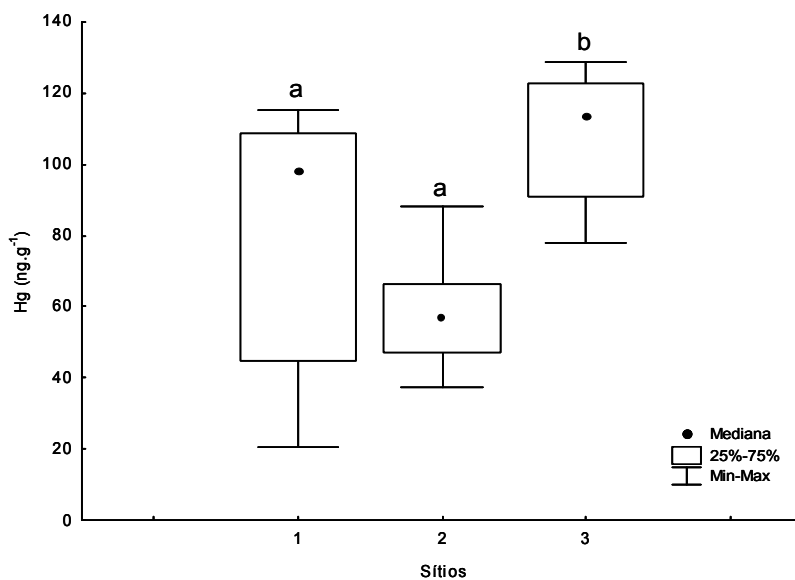


Figura 14: Valores de mediana para as concentrações de Hg total nos sedimentos dos do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*) do manguezal do rio Paraíba do Sul. Letras diferentes indicam diferenças significativas.

No processo de distribuição e transporte do Hg na interface continente – oceano, o manguezal pode ser apontado como área de retenção e transformação do Hg, em virtude dos aspectos característicos próprios do sedimento do ecossistema (elevado teor de sedimentos finos, de matéria orgânica). Na região do presente estudo isso foi investigado pelo trabalho de Araújo (2009), que avaliou a distribuição do Hg total em sedimentos da interface continente-oceano na Baía de Campos, englobando diferentes regiões do RPS (porção fluvial, manguezal, estuário principal e estuário secundário) e da margem continental (isóbatas de 750 a 1950 m de profundidade). Os resultados apresentados para o RPS apontam as maiores concentrações de Hg para os sedimentos do manguezal, com uma média de 73 ng.g^{-1} , semelhante ao que foi reportado neste estudo. Depois do manguezal, as maiores concentrações foram obtidas na porção fluvial (56 ng.g^{-1}), seguida pelo estuário secundário (30 ng.g^{-1}) e estuário principal (15 ng.g^{-1}), enquanto na margem continental os valores de Hg variaram de 10 a 27 ng.g^{-1} . Esses dados indicam que o manguezal do RPS está atuando na retenção do Hg na região de estudo, enquanto a zona estuarina está agindo como um sumidouro de Hg para o ambiente marinho adjacente. No entanto, é provável que processos de deposição atmosférica e emissões do assoalho marinho estejam atuando como fontes mais representativas de Hg para a margem continental da Baía de Campos do que a influência direta das águas do RPS (Araújo *et al.*, 2010).

Nos sedimentos dos ecossistemas, é possível realizar uma estimativa do grau de mobilidade do Hg e do seu potencial ecotoxicológico no ambiente através de estudos com o fracionamento geoquímico do metal (Martin-Doimeadios *et al.*, 2000; Bloom *et al.*, 2003). A fração reativa em HCl 1M permite a extração dos metais que se encontram retidos às partículas dos sedimentos em sítios de troca catiônica, que estejam fracamente complexados a matéria orgânica, associados a carbonatos e sulfetos (principalmente em suas formas mais estáveis), e que estejam adsorvidos e/ou coprecipitados a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Leventhal & Taylor, 1990; Di Toro *et al.*, 1990). Na região do presente estudo, o fracionamento geoquímico do Hg total foi realizado por Araújo (2009). Os dados demonstraram que a maior parte do metal encontra-se associado à porção fracamente ligada (60 – 70%), sendo a fração fortemente ligada menos representativa (30 a 40%). Em escala regional, isto pode vir a representar uma fonte importante dentro do processo de ciclagem biogeoquímica do Hg, uma vez que, alterações físico- químicas eventuais de variáveis como pH, potencial

redox (Eh), força iônica e concentração de agentes complexantes, podem promover a liberação seletiva do Hg no ambiente (Dmitriw *et al.*, 1995; Shi *et al.*, 2005).

Um aspecto importante a ser considerado na interface continente – oceano é a dinâmica de transporte dos metais no ambiente. Neste sentido, o estudo realizado por Almeida *et al.* (2007) na bacia inferior do RPS em regime de alta e baixa vazão, reforça a hipótese que o Hg tende a migrar na paisagem preferencialmente associado às formas particuladas e a matéria orgânica, sendo o principal agente transportador em base volumétrica o material particulado em suspensão fino (MPS_{fino}) ($0,1\mu\text{m} < MPS_{\text{fino}} < 63\mu\text{m}$), correspondendo de 68 a 97% do Hg particulado na coluna d'água. Isso também foi observado pelo trabalho de Marques (2010) no RPS, com uma concentração média de Hg no MPS_{fino} de $226 \pm 121 \text{ ng.g}^{-1}$. Entre as diferentes frações, o MPS_{fino} está presente em maior proporção, sendo importante no transporte do Hg para regiões próximas, já a fração coloidal é a que apresenta as maiores concentrações de Hg e é capaz de percorrer maiores distâncias antes de ser depositada, como reportado por Almeida *et al.* (2007), sendo considerada, portanto, a mais importante no transporte do Hg para regiões mais distantes da costa. Entretanto, provavelmente outras fontes de Hg para a margem continental sejam mais representativas do que as águas do RPS, como citado anteriormente.

As concentrações de Hg obtidas no manguezal do presente estudo no geral assemelham-se aos valores reportados para regiões estuarinas consideradas de pouca influência antrópica, sendo inferiores a regiões próximas a grandes centros urbanos, complexos industriais ou que recebem outras fontes pontuais de contaminação por Hg, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores médios de Hg total em sedimentos superficiais em diferentes ecossistemas de manguezal.

Local	Hg total (ng.g ⁻¹)	Referência
Manguezal do RPS	81 (20 a 120) - Sítio 1	Este Estudo
	62 (37 a 92) - Sítio 2	
	110 (78 a 129) - Sítio 3	
Manguezal do RPS	73 (5 a 117)	Araújo (2009)
Manguezal do rio Marapanin / PA	31	Vilhena <i>et al.</i> (2003)
Baía de Guaratuba, PR	12 a 36	Sanders <i>et al.</i> (2008)
Flórida / EUA	20 (1 a 219)	Kannan <i>et al.</i> (1998)
Floresta Experimental de Itacuruçá	39	Silva <i>et al.</i> (2003)
Baía de Sepetiba, RJ	(22 a 60)	
Manguezal do Jardim Gramacho	260 a 890	Machado <i>et al.</i> (2002)
Duque de Caxias, RJ		
Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP	40 a 1190	Hortellani <i>et al.</i> (2005)
Manguezal de Jequiá	520 a 2380	Kehrig <i>et al.</i> (2003)
Baía de Guanabara, RJ		
Baía de Guanabara, RJ	870	Covelli <i>et al.</i> (2012)
	(<100 a 3220)	
13 manguezais na China	189	Ding <i>et al.</i> (2009)
	(26,1 a 468)	
6 manguezais na China	225	Ding <i>et al.</i> (2011)
Estuário do rio Jiulong, China	350	Wu <i>et al.</i> (2011)

Os valores do presente estudo encontram-se dentro da faixa de concentração observada por Araújo (2009) no manguezal do RPS e ligeiramente superiores aos observados por Kannan *et al.* (1998), Vilhena *et al.* (2003), Silva *et al.* (2003) e Sanders *et al.* (2008). Tais trabalhos sugerem que as respectivas regiões de estudo não encontram-se contaminadas por Hg, com valores comparados aos níveis de base em escalas locais e regionais. O trabalho de revisão de Marins *et al.* (2004) considera concentrações de Hg de 15 a 30 ng.g⁻¹ como níveis de *background* para sedimentos costeiros no Brasil e Silva *et al.* (2003) relatam valores médios de *background* de 30 ng.g⁻¹ em perfis de 20 a 30 cm de profundidade.

Trabalhos realizados em manguezais brasileiros localizados em regiões que recebem alguma fonte de contaminação pontual de Hg provenientes, por exemplo, de complexos industriais e portuários, obtiveram concentrações superiores ao encontrado pelo presente estudo. O trabalho de Hortellani *et al.* (2005) alcançou valores de Hg superiores a 1000 ng.g⁻¹, entretanto o estuário de Santos, localizado no Estado de São

Paulo, é conhecido por possuir o maior porto da América Latina em seus arredores, sofrendo ainda com impactos provenientes de atividades industriais e com depósitos de resíduos sólidos e esgoto. Da mesma forma, Kehrig *et al.* (2003) e Covelli *et al.* (2012) obtiveram concentrações consideradas elevadas em seus trabalhos localizados na região da Baía de Guanabara (RJ), a qual possui em sua bacia o que é considerado o segundo pólo industrial do país, com cerca de 7000 indústrias, que encontram-se localizadas principalmente na parte noroeste da Baía (Wasserman, 1995). Foram observadas também concentrações relativamente superiores as do presente estudo em trabalhos realizados na China, provavelmente em virtude dos valores elevados de Hg atmosférico encontrados na região (Ding *et al.*, 2011).

É válido ressaltar que os níveis de Hg observados nos sedimentos do manguezal do presente estudo encontram-se abaixo dos valores de referência estabelecidos para sedimentos de água doce, que seria uma comparação mais adequada para o manguezal de estudo do que as referências para sedimentos marinhos, uma vez que a influência das águas do RPS é predominante para o estuário em questão. Os valores de referência para sedimentos de água doce estabelece um nível de Hg de 174 ng.g^{-1} (TEL: “Threshold Effect Level”), onde acima desses valores, podem ser observados efeitos adversos à comunidade biológica. E uma concentração de Hg de 486 ng.g^{-1} (PEL: “Probable Effect Level”) acima do qual é provável a ocorrência de efeitos adversos a biota (Buchman, 2008).

Diante do que foi discutido, os resultados apresentados no presente estudo e observações feitas por outros autores reforçam que os sedimentos de manguezal podem ser considerados reservatórios potenciais de Hg em virtude das características físico-químicas próprias do ecossistema, como citado anteriormente. Entretanto, sua abundância pode ser afetada por fatores como a distância até a cidade mais próxima, o nível econômico local e as propriedades geomorfológicas e hidrológicas de cada região em particular (Ding *et al.*, 2009).

Todos os resultados apresentados por este estudo até o momento, referentes tanto a vegetação quanto ao sedimento, permitem duas discussões interessantes acerca do processo de ciclagem biogeoquímica do Hg no manguezal do RPS. A primeira diz respeito à importância das espécies vegetais no processo de transferência do Hg para o sedimento, onde foram observadas as maiores concentrações de Hg tanto nas folhas da espécie *A. germinans* quanto em seu respectivo sítio de amostragem,

evidenciando a importância da espécie dentro do contexto de ciclagem do Hg. Já a segunda discussão diz respeito à importância da atmosfera como fonte de entrada do Hg para o ecossistema de manguezal.

As características fisiológicas da *A. germinans* contribuem para sua maior capacidade de acumulação e transferência do Hg para o ecossistema. Como se trata de uma planta sal excretora, capaz de lidar com os elevados níveis de salinidade, este mecanismo pode contribuir para os maiores valores de Hg observados (Tomilinson, 1986; Schaeffer-Novelli, 1995; MacFarlane & Burchett, 1999). Outra característica diz respeito à morfologia de suas folhas, sendo relatada na literatura como uma espécie que apresenta no geral uma elevada densidade de tricomas ao longo de toda superfície foliar (Tomilinson, 1986). A presença de tricomas nas folhas pode conferir a espécie maior área de contato, permitindo maior taxa de adsorção das diferentes formas de Hg (principalmente Hg²⁺ e Hg particulado) presentes na atmosfera, o que poderia favorecer maior acumulação do elemento com o avanço da idade foliar.

Um aspecto interessante dentro do processo de ciclagem do Hg diz respeito às possíveis fontes de entrada do elemento nos ecossistemas. Considerando novamente a vegetação como um componente importante do ciclo, as vias de entrada do elemento nas folhas têm sido discutidas na literatura. As fontes que são consideradas de reciclagem interna no ecossistema, que seriam a absorção e transferência do Hg diretamente das raízes para as folhas ou sua reemissão para a atmosfera após ter sido anteriormente depositado nos sedimentos, não tem sido consideradas como vias significantes de entrada do Hg nas folhas (Rea *et al.*, 2002; St. Louis *et al.*, 2001). Bishop *et al.* (2008) estimaram que somente cerca de 10% do Hg acumulado nas folhas é proveniente da absorção pelas raízes. Schwesig & Krebs (2003) verificaram através da utilização de isótopos de Hg que mais de 80% do Hg inorgânico permaneceu nas raízes, confirmando que as raízes atuam como uma barreira ao transporte do Hg. Dessa forma, muitos trabalhos consideram a atmosfera como a via de entrada principal do elemento para as folhas, que então poderá ser transferido e liberado ao ambiente pelo processo de deposição e decomposição da serapilheira. Diante disto, os dados apresentados neste estudo sugerem que a atmosfera têm sido uma significativa via de entrada do Hg, através dos processos de deposição atmosférica, para o manguezal do rio Paraíba do Sul.

Completando essa discussão acerca do aporte atmosférico do Hg na região, Lacerda *et al.* (2002) apresentaram dados de deposição atmosférica do Hg obtidos por meio da precipitação em Campos dos Goytacazes e outras duas regiões, sendo uma mais industrializada e urbanizada (Niterói-RJ) e outra mais preservada (Itacuruçá-RJ). As concentrações médias de Hg em Campos dos Goytacazes quando comparadas com a região de Itacuruçá foram duas vezes superiores. No entanto, foram 30% inferiores quando comparadas a Niterói e uma clara tendência de distribuição das concentrações mais elevadas de Hg na estação seca (maio a setembro). Sabe-se que a região de Campos dos Goytacazes e seu entorno possui extensivas plantações da monocultura de cana-de-açúcar e as atividades de queima para a pré-colheita são realizadas até os dias atuais durante toda a estação seca. Através dessa atividade, as formas de Hg acumuladas na vegetação e solos são reemitidas para a atmosfera, passando a fazer parte do ciclo atmosférico do elemento. Uma vez na atmosfera, o Hg particulado pode associar-se a partículas de poeira, fuligem e aerossol marinho, podendo então, ser transportado pelos ventos e depositado em diversos compartimentos do ambiente. Segundo Lacerda *et al.* (2002), a atividade de queima das plantações de cana-de-açúcar pode estar contribuindo para os valores de deposição atmosférica do Hg na região de Campos dos Goytacazes. Além disso, foi relatado no estudo que durante a amostragem do período onde foram observadas as maiores concentrações de Hg, os autores encontraram partículas de fuligem e carvão nos recipientes de coleta, reforçando a influência da atividade em questão no processo de deposição atmosférica do Hg na região.

Com relação aos resultados da composição elementar do sedimento do manguezal RPS, os valores médios de CO obtidos para as áreas de amostragem foram de $16,0 \pm 12,0\%$, $9,71 \pm 6,27\%$ e $9,10 \pm 2,32\%$, para os sítios 1, 2 e 3, respectivamente. Para o N total (NT) os teores médios foram de $0,64 \pm 0,44\%$, $0,37 \pm 0,21\%$ e $0,59 \pm 0,18\%$, respectivamente para as áreas 1, 2 e 3. Ambos os parâmetros apresentaram os maiores valores na área do sítio 1, que é um bosque monodominante em *L. racemosa*. Para o mesmo sítio foi observado um aumento nos teores de CO e NT com a distância, enquanto na área do sítio 3 (monodominante em *A. germinans*) pode ser observada uma tendência de diminuição com a distância da margem (Figura 15). As variações com a distância em direção ao interior de cada sítio podem estar relacionados a inundação diária da maré, embora não tenha sido previamente determinado o declive em cada

sítio de amostragem. Provavelmente para o sítio 1 as diferenças observadas podem estar relacionadas a influência do regime de maré, uma vez que, este sítio encontra-se localizado em uma região que tende a sofrer uma maior influência do regime de maré, comparado às demais áreas, colaborando para que o material vegetal permaneça por um tempo de residência menor dentro do sítio.

Para os dados da razão $(C:N)_a$ no sedimento, foi observada uma diferença do sítio 3, composto por *A. germinans*, comparado às demais áreas (Figura 16). Isto pode ser considerado um reflexo da vegetação dominante no respectivo sítio de amostragem, uma vez que, como foi discutido na sessão anterior, os maiores teores de NT tem sido observados na espécie *A. germinans*, o que refletiu em uma menor razão $(C:N)_a$ para a área de amostragem. Além disso, a menor razão $(C:N)_a$ observada também pode estar relacionado à adsorção do N em superfícies argilo-minerais ou à imobilização microbiana de N no processo de decomposição da matéria orgânica (Goneea *et al.*, 2004). Ao se comparar as diferentes distâncias amostradas, observa-se uma tendência geral do ponto mais próximo à margem apresentar uma razão $(C:N)_a$ menor, indicando a presença de matéria orgânica mais fresca e menos decomposta, provavelmente devido ao seu menor tempo de residência devido à ação da maré, comparado aos pontos mais distantes da margem.

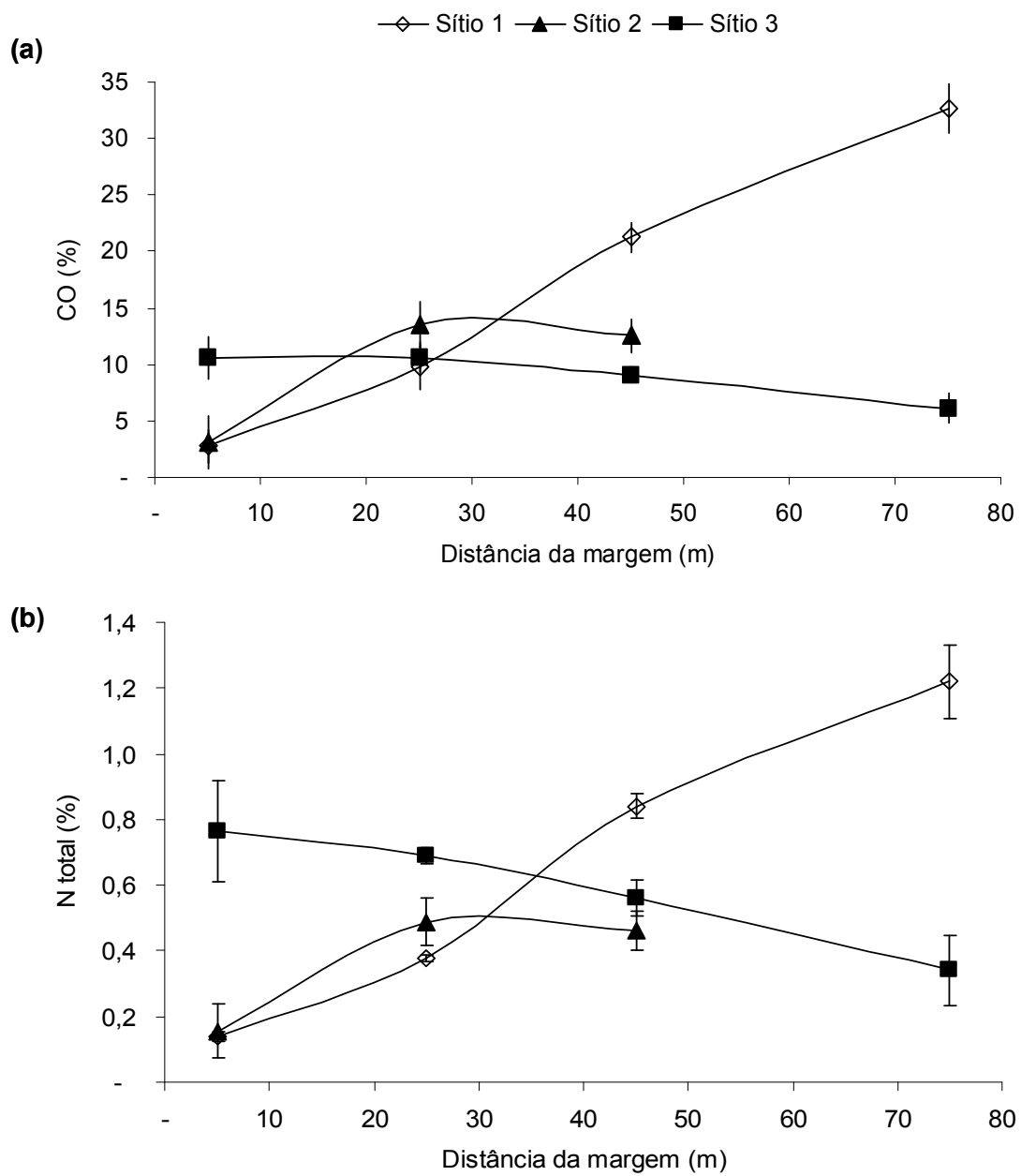


Figura 15: Teores médios de Carbono Orgânico (a) e Nitrogênio total (b) nos sedimentos do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*) do manguezal do rio Paraíba do Sul.

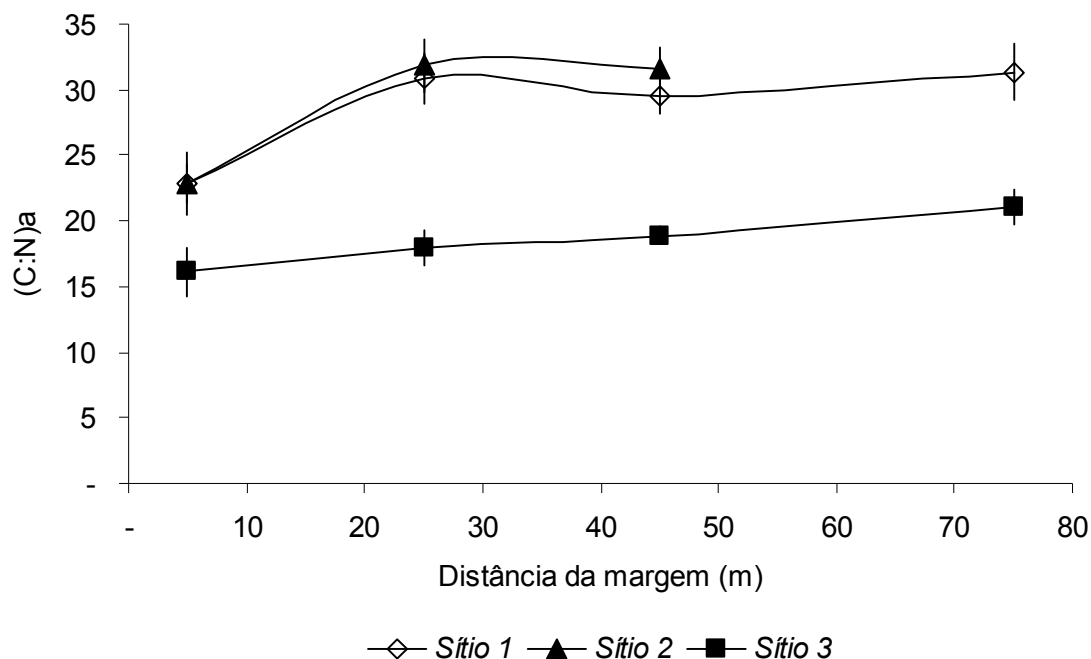


Figura 16: Variação média da razão (C:N)_a dos sedimentos do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*) do manguezal do rio Paraíba do Sul.

A variação média da composição isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) nos sedimentos em relação à distância da margem de cada sítio do manguezal estão representadas na Figura 17. Pode-se observar no geral valores mais leves de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ na área com predominância de *L. racemosa* (Sítio 1), seguido pela área de *R. mangle* (Sítio 2) e, valores mais pesados na área com *A. germinans* (Sítio 3). A área do sítio 3 diferiu estatisticamente das demais regiões amostradas, tanto para os dados de $\delta^{13}\text{C}$ (Kruskall-Wallis $H_{55} = 23,38$, $p < 0,0001$ e Teste de Dunn), quanto para os de $\delta^{15}\text{N}$ (Kruskall-Wallis $H_{55} = 23,12$, $p < 0,0001$ e Teste de Dunn) (Figura 18).

Com relação aos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos sedimentos, pode ser observada uma equivalência quanto aos dados reportados para plantas com metabolismo C_3 , que abrangem uma faixa de -25 a -37 ‰, refletindo a cobertura vegetal da área (Ometto *et al.*, 2003). Isto pode ser confirmado ao se observar os valores obtidos para a vegetação oriunda dos respectivos sítios de amostragem e a assinatura isotópica da matéria orgânica sedimentar (Tabela 4). Essa tendência é relatada na literatura, onde a matéria orgânica de solos e sedimentos tende a possuir uma assinatura isotópica similar a cobertura vegetal presente (Ometto *et al.*, 2003, Martinelli *et al.*, 2009).

Comparando as distâncias amostradas, observa-se uma tendência geral dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ficarem mais leves nas maiores distâncias nos sítios 2 e 3, correspondentes as áreas de dominância de *R. mangle* e *A. germinans*, ficando mais pesados na área de *L. racemosa* (sítio 1) (Figura 17). Como a matéria orgânica desses sedimentos provém majoritariamente da vegetação local, o que pode estar causando essa diferenciação nos valores pode ser o tipo de tecido vegetal (folhas, frutos, galhos e raízes), a densidade do material (que pode ser mais facilmente ou não carregado pela maré) e o tempo de residência dessa matéria orgânica acumulada. Uma investigação a respeito das fontes de matéria orgânica sedimentar nos mesmos sítios de amostragem do presente estudo foi realizada no trabalho de Ribas (2012), através da análise isotópica e dos fenóis derivados da lignina em diferentes tecidos vegetais das espécies de mangue. Os resultados encontrados predizem que os sedimentos do manguezal do RPS apresentam uma composição isotópica e fenóis de lignina característicos da matéria orgânica de origem lenhosa provenientes da própria vegetação de mangue, sendo os galhos e as raízes as principais fontes. Entretanto, a influência dos fatores citados anteriormente, como o tipo de tecido vegetal, a densidade e o tempo de residência do mesmo, encontram-se diretamente relacionados à dinâmica de transporte e exportação da matéria orgânica, que será regido pelo declive e a incidência diária da maré em cada área de amostragem.

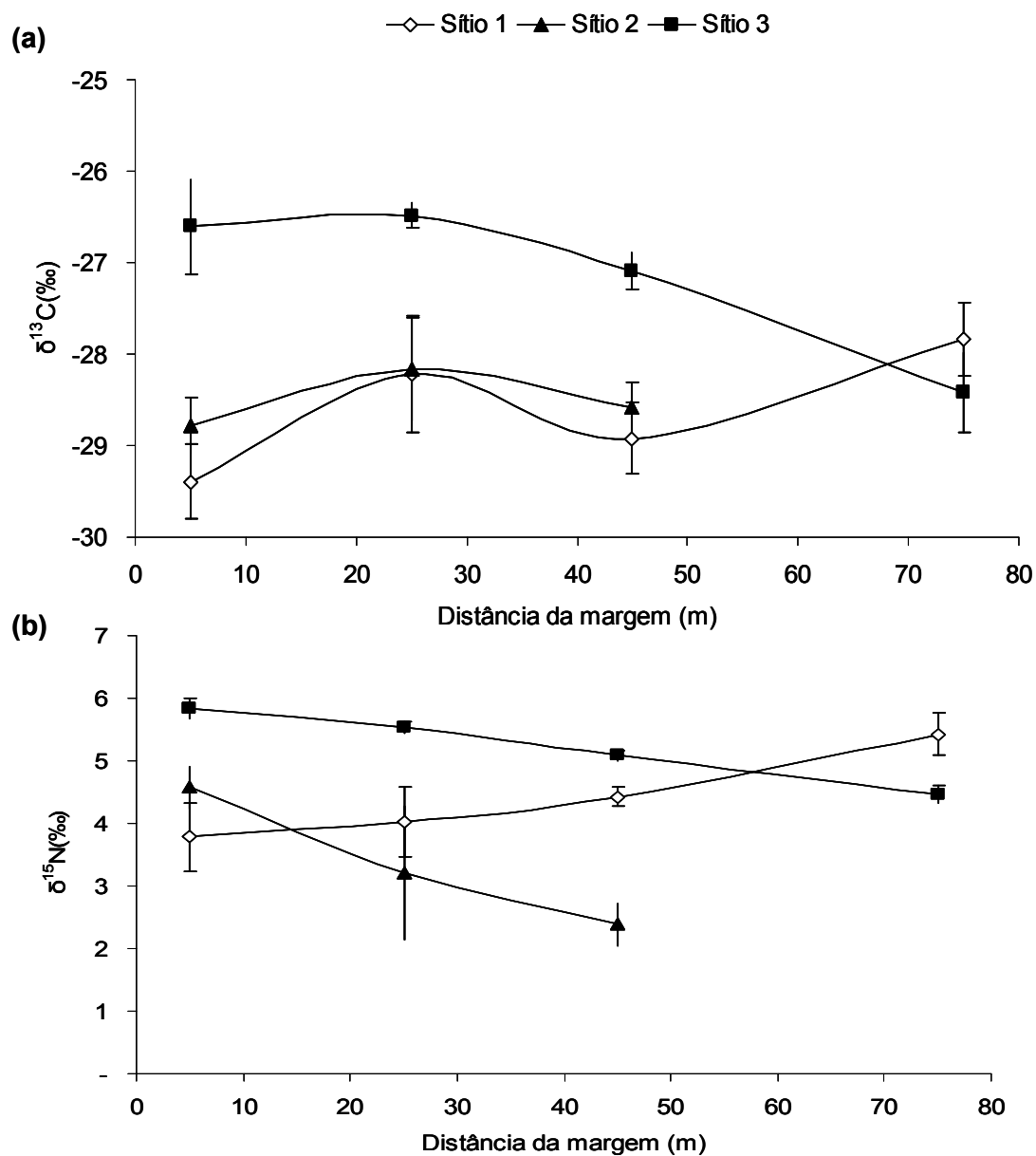


Figura 17: Variação média da composição isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) no sedimento amostrado em diferentes distâncias da margem do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*) do manguezal do rio Paraíba do Sul.

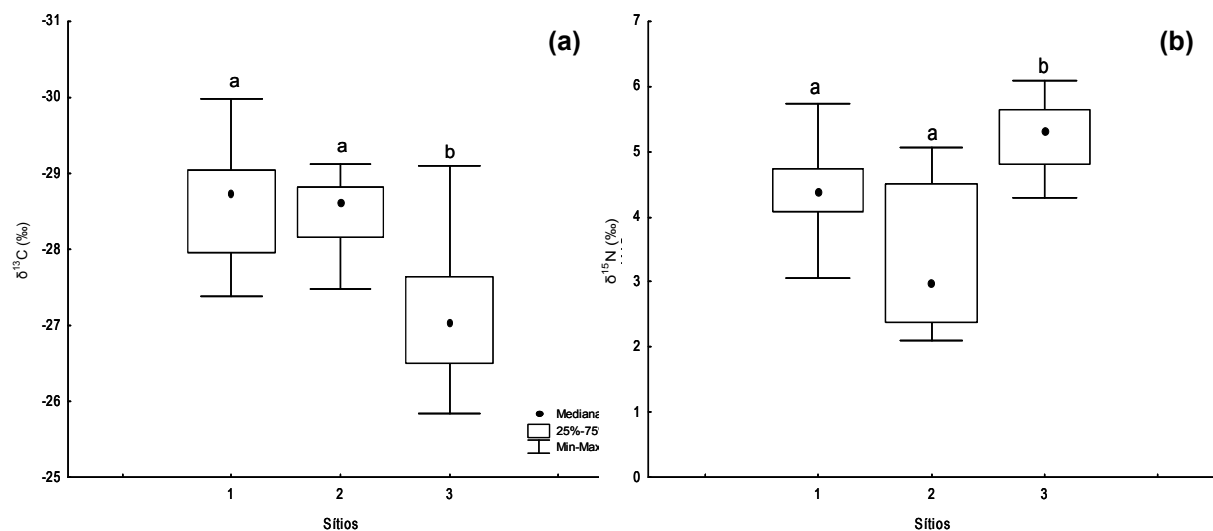


Figura 18: Valores de mediana para a composição isotópica do Carbono (a) e do Nitrogênio (b) no sedimento do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*). Letras diferentes indicam diferenças significativas.

Tabela 4: Valores médios da assinatura isotópica do Carbono e do Nitrogênio no sedimento e nas folhas das espécies vegetais do Sítio 1 (*L. racemosa*), do Sítio 2 (*R. mangle*) e do Sítio 3 (*A. germinans*) do manguezal do rio Paraíba do Sul.

Área		Sedimento		Folhas de serapilheira		Serapilheira em decomposição	
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
Sítio 1 (<i>L. racemosa</i>)	Média	-28,59	4,42	-28,59	4,48	-30,43	4,23
	DP	0,75	0,40	0,15	0,20	3,11	0,60
	Intervalo	-25,80 a -29,12	5,0 a 6,12	-28,18 a -28,91	3,84 a 5,03	-26,14 a -29,70	3,11 a 4,97
	n=	20	20	84	84	15	15
Sítio 2 (<i>R. mangle</i>)	Média	-28,44	3,39	-28,15	3,90	-29,21	4,18
	DP	0,51	1,10	0,11	0,18	3,01	0,80
	Intervalo	-27,20 a -29,15	3,0 a 5,10	-27,70 a -28,55	3,61 a 4,28	-27,20 a -29,30	2,85 a 6,0
	n=	15	15	84	84	15	15
Sítio 3 (<i>A. germinans</i>)	Média	-27,15	5,02	-26,91	7,21	-27,16	6,05
	DP	0,85	0,54	0,13	0,10	0,78	0,72
	Intervalo	-27,31 a -29,90	3,10 a 5,71	-26,63 a -27,36	6,49 a 7,57	-28,81 a -30,20	4,71 a 7,10
	n=	20	20	84	84	15	15

6.3. Fauna

Uma relação dos valores de Hg total e da composição isotópica e elementar nas três espécies de caranguejos comparativamente aos demais compartimentos nos respectivos sítios de amostragem do manguezal do rio Paraíba do Sul pode ser observada na Tabela 5.

Para *Ucides cordatus*, a concentração média de Hg total foi de $31 \pm 7 \text{ ng.g}^{-1}$, variando de 17 a 49 ng.g^{-1} , com os machos apresentando valores médios de $32 \pm 7 \text{ ng.g}^{-1}$ e as fêmeas $26 \pm 7 \text{ ng.g}^{-1}$, com os valores em bases de peso seco. Os resultados foram próximos aos obtidos por Vilhena *et al.* (2003) no manguezal do rio Marapanim (PA), com uma concentração média de Hg de 21 ng.g^{-1} no tecido muscular, com os machos apresentando valores médios (37 ng.g^{-1}) cinco vezes superiores aos encontrados nas fêmeas (7 ng.g^{-1}). É válido ressaltar que os caranguejos machos são os mais consumidos na dieta alimentar da população humana. Os valores de Hg de referência para consumo humano que são estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) encontram-se em bases de peso úmido, com um teor máximo permitido de 500 ng.g^{-1} (WHO, 1991). Para fins comparativos as concentrações de Hg reportadas para *U. cordatus* em peso úmido são de aproximadamente 8 ng.g^{-1} , indicando que a área do presente estudo não apresenta graves sinais de contaminação por Hg.

Vilhena *et al.* (2013) reportaram concentrações médias de Hg no tecido muscular do *U. cordatus* variando de 1 a 38 ng.g^{-1} , não sendo encontradas diferenças claras entre machos e fêmeas, corroborando com o que foi observado no presente estudo. Ainda no trabalho de Vilhena *et al.* (2013) foi investigada a dinâmica de acumulação e transferência do Hg, juntamente a outros metais, entre o sedimento, a vegetação, os caranguejos e a população humana que vive no entorno do manguezal, que tradicionalmente consomem quantidades consideráveis de peixes e caranguejos. O estudo registrou nos fios de cabelo da população valores de Hg $> 1000 \text{ ng.g}^{-1}$. Como os níveis referentes aos caranguejos são considerados baixos, o trabalho sugere que nesse caso os caranguejos não têm sido a principal fonte de Hg para a população humana. Entretanto, o estudo não especifica quais os tipos de peixes que são consumidos na região e nesse sentido, se há um consumo elevado dos caranguejos, mesmo em baixas concentrações, este pode vir a ser um item crítico de Hg para a população.

Tanto os níveis de Hg quanto a assinatura isotópica no tecido muscular dos caranguejos refletem diretamente seu hábito alimentar. Neste sentido, Nordhaus & Wolff (2007) verificaram em seu trabalho que aproximadamente 95% do conteúdo estomacal dos indivíduos de *U. cordatus* corresponderam a uma mistura de folhas (~62%), propágulos e raízes, sendo os 5% restantes compostos basicamente por sedimentos. As folhas foram consideradas o principal componente da dieta, sendo encontradas em todos os estômagos. Esse resultado está de acordo com os resultados do presente estudo, onde pode se observar uma similaridade nos dados referentes a assinatura isotópica do C e as concentrações de Hg entre os caranguejos e as folhas de serapilheira. Podem ser verificados valores de $\delta^{13}\text{C}$ em *U. cordatus* mais próximos às folhas de serapilheira das espécies *R. mangle* e *L. racemosa*, em comparação às folhas de *A. germinans* (Tabela 5), sugerindo uma preferência alimentar por folhas de tais espécies.

Tabela 5: Valores médios de Hg total (peso seco) e da composição isotópica e elementar dos caranguejos *Ucides cordatus*, *Aratus pisonii* e *Goniopsis cruentata* comparado aos demais compartimentos do manguezal do rio Paraíba do Sul.

Matriz	Área/Espécie	Sexo		Hg (ng.g ⁻¹)	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N	(C:N) _a
Fauna	<i>Ucides cordatus</i>	M	Média	32,13	-28,01	7,29	3,88
		30 (67)*	DP	7,57	0,27	0,86	0,11
	Ilha do Pessanha	F	Média	26,96	-28,12	5,89	3,91
		1 (3)	DP	7,22	0,10	0,16	0,04
	<i>Aratus pisonii</i>	M	Média	72,60	-24,44	8,29	3,29
		2 (51)	DP	2,70	0,05	0,21	0,09
	Sítio 1 - <i>L. racemosa</i>	F	Média	92,70	-24,36	8,18	3,54
		1 (70)**	DP	3,20	0,23	0,27	0,05
	<i>Aratus pisonii</i>	M	Média	73,35	-24,34	8,12	3,38
		2 (49)	DP	2,70	0,13	0,20	0,06
	Sítio 2 - <i>R. mangle</i>	F	Média	94,40	-24,57	7,89	3,42
		2 (90)	DP	2,75	0,29	0,35	0,01
	<i>Aratus pisonii</i>	M	Média	74,50	-25,03	8,57	3,32
		2 (52)	DP	5,85	0,24	0,29	0,04
	Sítio 3 - <i>A. germinans</i>	F	Média	87,90	-24,63	8,46	3,54
		1 (63)**	DP	4,90	0,29	0,22	0,05
	<i>Goniopsis cruentata</i>	F	Média	776,87	-21,67	11,46	3,17
		1 (2)**	DP	34,75	0,62	0,46	0,09
	Sítio 1 - <i>L. racemosa</i>	M	Média	253,56	-21,57	11,21	3,17
		1 (2)**	DP	13,14	0,62	0,46	0,09
<i>Goniopsis cruentata</i>	F	Média	439,10	-22,68	10,57	3,25	
	1 (2)**	DP	8,53	0,62	0,46	0,09	
Folhas de Serapilheira	<i>L. racemosa</i> (n= 84)	Média	21,32	-28,59	4,48	67,95	
		DP	2,06	0,15	0,20	16,46	
	<i>R. mangle</i> (n= 84)	Média	17,61	-28,15	3,90	84,68	
		DP	1,47	0,11	0,18	18,31	
	<i>A. germinans</i> (n= 84)	Média	52,90	-26,91	7,21	48,42	
		DP	3,69	0,13	0,10	6,70	
Serapilheira decomposição	<i>L. racemosa</i> (n= 15)	Média	164,90	-30,43	4,23	66,61	
		DP	61,79	3,11	0,60	23,60	
	<i>R. mangle</i> (n= 15)	Média	149,88	-29,21	4,18	74,23	
		DP	89,77	3,01	0,80	36,56	
	<i>A. germinans</i> (n= 15)	Média	219,70	-27,16	6,05	52,88	
		DP	122,03	0,78	0,72	21,74	
Sedimento	Sítio 1 (n= 20)	Média	81,22	-28,59	4,42	28,63	
		DP	32,68	0,75	0,40	3,85	
	Sítio 2 (n= 15)	Média	62,00	-28,44	3,39	28,75	
		DP	15,50	0,51	1,10	4,72	
	Sítio 3 (n= 20)	Média	110,08	-27,15	5,02	18,50	
		DP	16,23	0,85	0,54	2,20	

* Amostras compostas. N (n), onde N = n amostral obtido
n= número de indivíduos utilizados

**Média e desvio padrão a partir das quadruplicatas analíticas.

Estes resultados corroboram com o encontrado pelo trabalho de Nordhaus & Wolff (2007) para *U. cordatus*, para qual foi relatada uma preferência de consumo por folhas de *R. mangle*, seguido por *L. racemosa* e *A. germinans*, apesar da última ser relatada como uma espécie com maiores teores nutricionais e *R. mangle* apresentar elevados teores de taninos em suas folhas. Uma possível explicação apresentada pelo trabalho, foi a dificuldade de digestão e mastigação de folhas de *A. germinans*, uma vez que estas foram registradas em grande quantidade nas fezes dos caranguejos. Além disso, a presença de taninos parece não afetar a digestibilidade das folhas de *R. mangle*. Entretanto, a natureza do mecanismo de lidar com o conteúdo de tanino nas plantas ainda encontra-se pouco compreendida em crustáceos decápodos (Linton & Greenaway, 2007). Para os insetos, foram descritas algumas adaptações específicas para lidar com a ingestão de taninos, como um elevado pH intestinal (8 – 11), a ação de surfactantes na hidrólise e na formação de complexos protéicos com taninos e a oxidação dos taninos por parte de algum oxidante ambiental ou enzimático (Martin et al, 1987; Mishra & Sem-Sarma, 1987). Para *U. cordatus*, foi sugerido por Nordhaus (2004) a presença de bactérias no intestino ou enzimas endógenas específicas que estariam atuando na degradação dos taninos. Essa habilidade de *U. cordatus* pode vir a representar uma importante vantagem competitiva sobre os demais invertebrados herbívoros (Nordhaus & Wolff, 2007).

Outros trabalhos reforçam a frequência e o hábito alimentar do *U. cordatus*. No estudo de Christofletti (2005) essas vertentes foram avaliadas através da comparação de três áreas com predominância de diferentes espécies vegetais (*Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*) no manguezal de Iguape (SP). Os caranguejos foram coletados mensalmente durante um ano, sendo utilizados aproximadamente 60 indivíduos por cada área de amostragem. A frequência alimentar da espécie diferiu estatisticamente entre as áreas, sendo a área de *L. racemosa* > *A. schaueriana* > *R. mangle*. A análise do conteúdo estomacal dos indivíduos também reportou as folhas como o principal item alimentar. Do total de folhas consumidas, foram identificadas para as respectivas áreas um percentual de consumo de 100% de *L. racemosa*, 89% de *R. mangle* e 74% de *A. schaueriana*. No entanto, o cálculo do grau de engorda dos indivíduos demonstrou que a área com *L. racemosa* foi a que apresentou a menor média, com as maiores médias nas áreas de *R. mangle*. Uma justificativa para a maior frequência de ingestão de folhas e menor grau de engorda na

área de *L. racemosa* foi o baixo valor nutricional e abundância de serapilheira na respectiva região de amostragem.

No presente estudo, foi verificado que os valores isotópicos do C foram mais próximos aos obtidos para as folhas de serapilheira do que aos obtidos nas folhas em decomposição (Tabela 5), indicando que *U. cordatus* se alimentam preferencialmente da serapilheira recém depositada sob o sedimento. Corroborando com o que foi encontrado por Nordhaus & Wolf (2007), que amostraram folhas de serapilheira diretamente de dentro das tocas escavadas no sedimento por *U. cordatus*. No trabalho foi verificado uma quantidade muito baixa de serapilheira dentro das tocas e muitas folhas com marcas de alimentação, o que indica que a espécie não estoca as folhas por longos períodos. Além disso, a análise do conteúdo de C e N realizada nas folhas retiradas de dentro das tocas não diferiram estatisticamente das folhas coletadas na superfície dos sedimentos, sugerindo que os caranguejos não realizam a estocagem das folhas por períodos longo o suficiente para aumentar o conteúdo de N e diminuir a razão (C:N)_a. Por outro lado, Christofolletti (2005) verificou com experimentos em laboratório uma seleção por folhas quanto ao estágio de maturação em um período de 48-72 horas de exposição dos indivíduos ao alimento, onde folhas em decomposição passaram a ser as mais consumidas, seguidas por folhas maduras e senescentes.

Entretanto, independente da preferência alimentar da espécie ou estágio de maturação, é inquestionável o papel ecológico dos caranguejos herbívoros no fluxo de energia e processamento da serapilheira, sendo esses animais considerados um dos componentes biológicos mais importantes do ecossistema de manguezal por seu papel na ciclagem da matéria orgânica (Linton & Greenaway, 2007; Castilho *et al.*, 2008). Nordhaus *et al.* (2006) relataram um consumo por parte de *U. cordatus* de aproximadamente 80% da produção de serapilheira do manguezal, o que reforça seu papel na ciclagem de diversos elementos dentro do ecossistema. Além disso, estudos sugerem que *U. cordatus* pode vir a ser utilizado como um bioindicador da qualidade ambiental, uma vez que são encontrados em grande parte do litoral brasileiro e tem demonstrado sensibilidade a diversos poluentes (Castilho *et al.*, 2008; Pinheiro *et al.*, 2012).

Além de seu papel ecológico no ecossistema, *U. cordatus* apresenta ainda uma relevante importância econômica, principalmente para as populações de baixo poder aquisitivo que dependem de sua captura como fonte de renda e alimento (Castilho *et*

al., 2008). A captura de *U. cordatus* tem sido considerada, dentre os recursos naturais extraídos do manguezal, a atividade econômica mais importante conduzida em escala comercial no Brasil (Vieira *et al.*, 2004; Castilho *et al.*, 2008). No entanto, a intensa atividade extrativista de captura da espécie pode estar gerando uma redução dos estoques pesqueiros, podendo gerar um esgotamento deste recurso em escala econômica. Além disso, pode e vir a desencadear graves desequilíbrios ecológicos ao ecossistema, o que demonstra a necessidade de um controle mais eficaz da exploração comercial no país (Piou *et al.*, 2007; Castilho *et al.*, 2008).

Com relação aos caranguejos *Aratus pisonii*, a concentração média geral de Hg total na espécie foi de $81,0 \pm 10,2 \text{ ng.g}^{-1}$ (70,0 a $95,5 \text{ ng.g}^{-1}$). Não foram observadas diferenças nas concentrações quanto aos sítios de amostragem (Tabela 5), o que difere do reportado na primeira hipótese de trabalho, não sendo verificada uma influência das espécies vegetais nas concentrações de Hg nos caranguejos. Uma possível justificativa pode estar relacionada à alta mobilidade dos indivíduos nos sítios, por serem animais extremamente ágeis, não estariam necessariamente restritos a uma única área. As concentrações de Hg demonstraram uma tendência das fêmeas apresentarem valores maiores do que os machos (Tabela 5). Já para os resultados da composição isotópica, os valores entre as áreas de amostragem e entre os sexos dos indivíduos foram similares, tanto para a assinatura isotópica do C quanto para a do N (Tabela 5). Os valores médios gerais dos parâmetros isotópicos foram de $-24,6 \pm 0,3 \text{ ‰}$ e $8,2 \pm 0,31 \text{ ‰}$ para o C e o N, respectivamente.

Até o presente momento não há trabalhos publicados com valores de Hg total nos caranguejos *A. pisonii*. As concentrações observadas para a espécie foram até três vezes mais elevadas que as encontradas para os caranguejos *U. cordatus*, cujos valores médios estão próximos a 30 ng.g^{-1} . Tal diferença pode estar refletindo as diferenças no hábito alimentar das duas espécies. Ambos os caranguejos são considerados os mais importantes consumidores de folhas nas florestas de mangue do Brasil (Lacerda *et al.*, 1991; Schories *et al.*, 2003; Nordhaus *et al.*, 2006). Mas *A. pisonii*, diferente de *U. cordatus*, é um dos poucos caranguejos no mundo capazes de se alimentar das folhas diretamente das árvores, com capacidade ainda de acessar todas as folhas do topo do dossel (Erickson *et al.*, 2003; Erickson *et al.*, 2008). Uma observação da dieta do *A. pisonii* foi realizada por Erickson *et al.* (2003) através da avaliação da porcentagem de danos às folhas das comunidades de *R. mangle*, *L.*

racemosa e *A. germinans* e, através do conteúdo estomacal (identificando as folhas através dos estômatos). No estudo foi verificada preferência alimentar por folhas de *R. mangle*, da mesma forma como foi sugerido para *U. cordatus*, com cerca de 20 – 30 vezes mais danos às folhas comparado as outras espécies. No trabalho de Erickson *et al.* (2004) o registro dos danos foram significativamente superiores (14 vezes mais) nas folhas de *R. mangle* do que em *L. racemosa* e *A. germinans*. No entanto, *A. pisonii* não possui uma alimentação baseada exclusivamente em folhas e, sim, em uma variedade de recursos alimentares, sendo considerado por muitos trabalhos como um onívoro oportunista (Diaz & Conde, 1988; Erickson *et al.*, 2003; Erickson *et al.*, 2004; Erickson *et al.*, 2008). Este comportamento justifica as concentrações de Hg mais elevadas nessa espécie em comparação a *U. cordatus*.

Reforçando os dados observados na literatura, o estudo de Erickson *et al.* (2008) testa experimentalmente em laboratório as preferências alimentares de *A. pisonii* usando ensaios de múltiplas escolhas. Além disso, o estudo investiga a composição química dos alimentos que podem ser responsáveis pela seleção do alimento. Foi testada a preferência entre plantas, algas e tecidos animais disponíveis no campo (insetos, como a espécie de grilo *Acheta domesticus* - Linnaeus - e pedaços de indivíduos mortos de *A. pisonii*). Os resultados experimentais indicam que os caranguejos preferem o tecido animal de ~2,5 a 13 vezes mais do que os demais recursos disponíveis, incluindo as folhas. Esta evidência suporta as observações de campo realizada por outros estudos de que o *A. pisonii* irá se alimentar de modo oportunístico do recurso animal quando este se tornar disponível, suplementando nutricionalmente a dieta baseada em folhas com o tecido animal, rico em N e proteínas. Entretanto, a extensão real do quanto a espécie se alimenta do recurso animal ainda encontra-se desconhecida (Erickson *et al.*, 2008). Tem sido registrado para *A. pisonii*, além das folhas, o consumo de insetos, algas, pequenos gastrópodes e de tecido morto de peixes e caranguejos da sua própria espécie e de outras quando dispostos sobre as raízes e troncos das árvores (Beever *et al.*, 1979; Diaz & Conde, 1988; Erickson *et al.*, 2003).

Uma investigação das potenciais fontes alimentares para *A. pisonii* utilizando a composição isotópica do C foi realizada pelo trabalho de Lacerda *et al.* (1991) na Baía de Sepetiba (RJ). A assinatura isotópica média nos caranguejos foi de -21,5 ‰, sendo mais pesado do que os valores registrados pelo presente estudo. Na Tabela 6 estão

representados os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ nos caranguejos comparativamente as diferentes matrizes na Baía de Sepetiba. Os valores reportados para os caranguejos indicam que a principal fonte alimentar da espécie na região da Baía de Sepetiba é proveniente do ambiente marinho, provavelmente refletindo a razão isotópica fitoplanctônica. Diferente do que pode ser observado para o manguezal do RPS, que sofre uma influência marinha muito menor. Embora no estudo de Lacerda *et al.* (1991) a principal fonte alimentar dos caranguejos seja de origem marinha, foi relatado que o C derivado das folhas de mangue pode constituir de 16 a 42% da dieta alimentar dessa espécie.

Tabela 6: Valores médios da composição isotópica do C em diferentes matrizes na Baía de Sepetiba (Dados retirados do trabalho de Lacerda *et al.*, 1991).

Matriz	$\delta^{13}\text{C}$
<i>A. pisonii</i>	-21,5
Folhas	-26,7
Sedimento	-26,6
Algas verdes epífitas	-17,8
MPS de origem marinha	-20,5
MPS de origem no manguezal	-26,2

No presente estudo, a assinatura isotópica do C em *A. pisonii* provavelmente está refletindo uma alimentação mista baseada principalmente em folhas e insetos. O trabalho realizado por Pereira *et al.* (2010) registrou assinatura isotópica média de C para a ordem Hemiptera de -24,8 ‰ e para peixes da espécie *Trachelyopterus striatulus* (Steindachner, 1877), que se alimentam de insetos, de -23,7 ‰, sugerindo a influência dos insetos na dieta dos caranguejos do manguezal do RPS. Outro registro da composição isotópica nos caranguejos *A. pisonii* foi obtido por Giarrizzo *et al.* (2011) no Nordeste do Brasil. Os valores médios da assinatura isotópica foram de $-22,1 \pm 0,2$ ‰ e $6,7 \pm 0,2$ ‰ para o C e o N, respectivamente. A diferença encontrada na composição isotópica dos caranguejos de diferentes regiões do país sugere que *A. pisonii* é oportunista e pode alterar seu comportamento de alimentação baseado nas fontes

alimentares disponíveis em cada localidade e de acordo com seu requerimento nutricional na dieta (Erickson *et al.*, 2003).

É interessante ressaltar que embora espécies de caranguejo, como *A. pisonii*, não possuam valor comercial direto de captura e consumo pela população humana, sua participação na cadeia alimentar do manguezal é extremamente valiosa, através do elo criado entre a produção primária do ecossistema até os níveis tróficos superiores, servindo como presas (Beever *et al.*, 1979; Erickson *et al.*, 2008).

Com relação aos caranguejos *Goniopsis cruentata*, a concentração média geral de Hg total na espécie foi de 490 ng.g^{-1} , variando de 254 a 777 ng.g^{-1} , para um n amostral de 3 (Tabela 5). Os resultados da composição isotópica apresentaram valores médios de $-21,97 \pm 0,62 \text{ ‰}$ e $11,08 \pm 0,46 \text{ ‰}$ para o C e o N, respectivamente. No sítio 3, que corresponde a área de dominância da *A. germinans*, não foi possível realizar a coleta, uma vez que os caranguejos dessa espécie não foram avistados na área. Para os parâmetros isotópicos não foi verificado diferenciação entre as áreas de estudo. Entretanto, pode ser observada tendência de maiores concentrações de Hg nas fêmeas comparado aos machos, da mesma forma que o reportado anteriormente para os caranguejos *A. pisonii*. Embora o pequeno n amostral dificulte determinadas conclusões, uma possível explicação para a diferença entre os sexos pode estar associada a um maior consumo dos recursos alimentares pelas fêmeas, em virtude de requerimentos nutricionais específicos associados a sua reprodução. Dessa forma, não haveria alterações quanto ao tipo dos recursos alimentares e, sim, na frequência de consumo, favorecendo uma maior acumulação do Hg no tecido muscular das fêmeas. Mais estudos são necessários para confirmar esta associação.

Na literatura não há registros publicados com valores de Hg para a espécie *G. cruentata*, mas o que pode ser verificado pelo presente estudo é que a espécie apresentou níveis elevados de Hg se comparado às demais espécies de caranguejos do manguezal do RPS, sendo de 7 a 20 vezes mais elevados que o observado no *U. cordatus* e de 2 a 7 vezes superiores aos valores obtidos no *A. pisonii*. Estes resultados encontram-se diretamente associados aos hábitos alimentares das espécies, o que pode ser confirmado através dos dados da composição isotópica do C e do N. Estes dados estão de acordo com o conceito de biomagnificação do Hg na cadeia alimentar do ecossistema, o que será melhor explicado a seguir.

Os caranguejos *G. cruentata* são animais com hábito alimentar onívoro, que consomem não só o material vegetal, como folhas e propágulos, como também se alimentam do recurso animal, consumindo outros caranguejos menores, como os do gênero *Uca* e *A. pisonii*, além de indivíduos da própria espécie, sendo considerado um predador nos ecossistemas de manguezal (McKee, 1995; Koch, 1999; Botelho, 2004). Alguns trabalhos sugerem que *G. cruentata* é um animal oportunista, se alimentando do recurso alimentar disponível no ecossistema (Koch, 1999; Andrade *et al.*, 2012). Por exemplo, o estudo de Andrade *et al.* (2012) no Piauí registrou com fotos os caranguejos se alimentando de uma espécie de Anuro (*Leptodactylus macrosternum*), que possivelmente visitam o manguezal da região em busca de alimento e abrigo (a área onde houve o registro localiza-se na linha de transição do manguezal e campos de dunas, o que pode permitir a movimentação dos anfíbios). Não havia registros anteriores do *G. cruentata* se alimentando de anfíbios, embora esse caso específico seja de difícil ocorrência, isto reforça o caráter oportunista da espécie.

Essa mistura de diferentes fontes alimentares que compõe a dieta do *G. cruentata* pode ser verificada pela assinatura isotópica do C, onde a assinatura do C mais pesada comparado aos demais caranguejos sugerem uma contribuição de diferentes organismos (Tabela 5). No entanto, a composição isotópica tem sido utilizada como ferramenta não somente para inferir sobre as fontes alimentares da espécie, através dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, como também pode ser utilizada para caracterizar as estruturas das cadeias alimentares dos ecossistemas costeiros, utilizando os valores de $\delta^{15}\text{N}$ (Fredriksen, 2003; Martinelli *et al.*, 2009). A literatura assume que o conteúdo de $\delta^{15}\text{N}$ nos consumidores é enriquecido em cerca de 3,4 ‰ (ou menos) em relação as suas presas e para os dados de $\delta^{13}\text{C}$ este acréscimo é menos de 1 ‰ (Martinelli *et al.*, 2009). Neste sentido, os resultados apresentados pelo presente estudo indicam que os caranguejos *G. cruentata* ($\delta^{15}\text{N}$ médio de 11,08 ‰ e $\delta^{13}\text{C}$ de -21,97 ‰) encontram-se em nível trófico acima da espécie *A. pisonii* ($\delta^{15}\text{N}$ médio de 8,24 ‰ e $\delta^{13}\text{C}$ de -24,57 ‰). O trabalho de Giarrizo *et al.* (2011) observou essa diferença de nível trófico para as mesmas espécies de caranguejo do presente estudo. O alinhamento dos organismos e o fracionamento isotópico do $\delta^{15}\text{N}$ das espécies de caranguejos em relação às suas fontes alimentares pode ser observado na Figura 19.

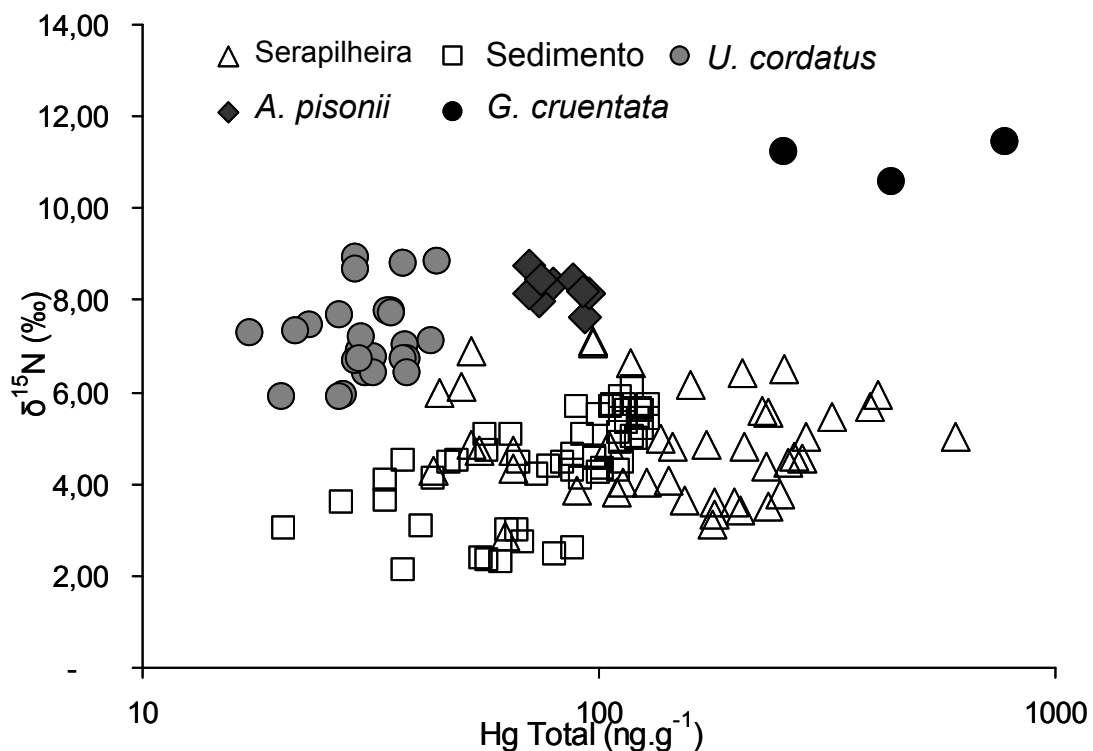


Figura 19: Relação entre a Composição Isotópica do Nitrogênio e as concentrações de Hg total nas espécies de caranguejos e os demais compartimentos do manguezal do rio Paraíba do Sul.

Dessa forma, os dados apresentados da composição isotópica nos caranguejos, juntamente com a diferença nos níveis de Hg observado entre as espécies, dão suporte à hipótese de que a biomagnificação do Hg esteja ocorrendo entre os níveis tróficos nos caranguejos do manguezal do RPS. Os níveis de Hg nos caranguejos encontram-se abaixo do máximo permissível pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1991), que é de 500 ng.g^{-1} em peso úmido (para *G. cruentata* as concentrações médias de Hg em em peso úmido são $\sim 122 \text{ ng.g}^{-1}$). No entanto, a parte majoritária do Hg presente na biota corresponde ao metilmercúrio (forma mais tóxica), variando de cerca de 60 a 90 % do total de Hg presente (UNEP, 2002). Sendo assim, há a possibilidade de organismos de níveis tróficos superiores e que consomem esses caranguejos, como algumas espécies de peixes, vir a ultrapassar as concentrações máximas permitidas para o consumo humano e, assim, gerar riscos associados aos efeitos da biomagnificação.

Para a população humana os riscos gerados pela biomagnificação estão relacionados ao consumo frequente dos organismos, o que tem sido melhor relatado

para espécies de peixes presentes em áreas com fontes de Hg previamente conhecidas, como por exemplo, na região Amazônica (ex: Lacerda et al, 1994; Malm et al., 1995; Dos Santos et al., 2000; Lima et al., 2000). Entretanto, embora na região Sudeste do país não haja relatos da utilização comercial dos caranguejos da espécie *G. cruentata*, alguns poucos trabalhos relatam a importância dessa atividade nos estuários da região Nordeste do país, principalmente no Estado de Pernambuco. Nessa região, a espécie se destaca por seu valor econômico, constituindo uma importante fonte de renda e alimento para as populações ribeirinhas (Moura & Coelho, 2004; Maciel & Alves, 2009; Souza & Silva, 2009). Segundo os dados do IBAMA/CEPENE (2000; 2007 *apud* Maciel & Alves, 2009) entre os anos de 1999 e 2005 houve um aumento de aproximadamente 160% na produção do Aratu (*G. cruentata*) na região Nordeste do país, passando de uma produção de 8,2 para 21,7 toneladas, provavelmente como um resultado de uma prática de pesca não regulamentada.

Ainda há poucos estudos publicados em relação a *G. cruentata*, embora seja uma espécie importante não só economicamente para algumas regiões do país, mas que desempenha um valioso papel ecológico na cadeia alimentar dos ecossistemas de manguezal. Um estudo publicado recentemente por Davanso et al. (2013) reporta a utilização de biomarcadores em tecidos dos caranguejos *G. cruentata*, como mensuramentos de danos no DNA e alterações de algumas enzimas, a fim de averiguar a qualidade ambiental em dois sistemas estuarinos no Ceará. Os resultados obtidos pelo trabalho evidenciaram alterações nos organismos que corresponderam aos dados de qualidade ambiental previamente reportados para as áreas estudadas, sugerindo que a espécie pode vir a ser utilizada como um biomonitor de áreas estuarinas tropicais.

Dessa forma, mais estudos tornam-se necessários para um melhor entendimento do papel ecológico desempenhado por essas espécies de caranguejos nos sistemas estuarinos. Algumas sugestões de estudos futuros podem ser citadas, como: 1) a investigação do efeito da biomagnificação do Hg em níveis tróficos superiores, como em peixes e aves do manguezal; 2) investigar se há uma relação de sazonalidade; 3) quais insetos são consumidos por pelos caranguejos no manguezal; 3) Investigar a biomagnificação do Hg em caranguejos de outros manguezais, com a presença de fontes pontuais de contaminação por Hg e em regiões onde há a comercialização e o consumo do *G. cruentata*.

7. CONCLUSÕES

- Os dados de Hg referentes aos compartimentos analisados indicam uma influência da vegetação, com suas diferentes características fisiológicas e morfológicas, no processo de transferência do Hg total para o sedimento do manguezal, corroborando com a primeira hipótese de trabalho. Foram observadas as maiores concentrações de Hg no sedimento no sítio de amostragem dominante na espécie vegetal que obteve os maiores valores de Hg em suas folhas, a *Avicennia germinans*, considerada uma planta sal-excretora. Estes resultados sugerem que a atmosfera tem sido uma via importante de entrada do Hg para o ecossistema de manguezal através dos processos de deposição atmosférica sob o dossel.
- Para os caranguejos das espécies *Aratus pisonii* e *Goniopsis cruentata*, a primeira hipótese de trabalho foi refutada, uma vez que não foi observado uma interferência dos sítios de amostragem monodominantes nos resultados. Isto pode estar associado à mobilidade dos indivíduos na área, não ficando necessariamente restritos a um único local e, principalmente, as especificidades e preferências alimentares das espécies, que são consideradas onívoras.
- O caranguejo *Ucides cordatus* apresentou assinaturas isotópicas condizentes com seu hábito alimentar herbívoro, sugerindo uma preferência de consumo de folhas das espécies vegetais *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* em comparação às folhas de *Avicennia germinans*. A alimentação baseada em folhas contribuiu para os baixos valores de Hg observados para essa espécie, com concentrações muito inferiores ao máximo permitido pela Organização Mundial da Saúde, não acarretando, portanto, em riscos associados ao seu consumo pela população humana.
- Os dados referentes a composição isotópica do N e as concentrações de Hg nas espécies de caranguejos indicam a ocorrência do processo de biomagnificação do Hg entre os diferentes níveis tróficos no ecossistema de manguezal do rio

Paraíba do Sul, corroborando com a segunda hipótese de trabalho. Embora os níveis de Hg nos caranguejos estejam abaixo do máximo permitido pela Organização Mundial da Saúde, a parte majoritária do Hg total na biota corresponde ao metilmercúrio (forma mais tóxica). Dessa forma, há a possibilidade de organismos de níveis tróficos acima virem a ultrapassar as concentrações máximas permitidas e, assim, gerar riscos associados aos efeitos da biomagnificação.

- Em linhas gerais, os resultados de Hg total reportados para os diferentes compartimentos bióticos e abióticos estudados inferem que o manguezal do rio Paraíba do Sul não apresenta graves sinais de contaminação por Hg. Entretanto, sugere-se uma continuidade nos trabalhos na área de estudo investigando os efeitos da biomagnificação em níveis tróficos superiores, uma vez que podem chegar a ultrapassar as concentrações de Hg permitidas para o consumo humano.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, M.G., Rezende, C.E., Souza, C.M.M. (2007). Variação temporal , transporte e partição de Hg e Carbono Orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do rio Paraíba do Sul. *Geochimica Brasiliensis*. 21(1): 111-129.

Almeida, M.G., Souza, C.M.M. (2008). Distribuição espacial de mercúrio total e elementar, e 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: 140-158.

Alongi, D.M. (2009). *The energetics of mangrove forests*. Springer, London, 228 p.

Alongi, D.M., Ayukai, T., Brunskill, G.J., Clough, B.F., Wolanski, E. (1998). Sources, sinks, and export of organic carbon through a tropical, semi-enclosed delta (Hinchinbrook Channel, Australia). *Mangroves and Salt Marshes*. 2: 237-242.

Andrade, E.B., Júnior, T.B.L., Manoel, J., Júnior, A. L., Leite, J.R.S.A. (2012). Predation by native fish and feeding by crab species on *Leptodactylus macrosternum* Miranda-Ribeiro, 1926 (Anura : Leptodactylidae) in northeastern, Brazil. *Herpetology Notes*. 5: 173–175.

Aragon, G.T., Ovalle, A.R.C., Miguens, F.C., Rezende, C.E., Carmouse, J.P. (1996). Pyrite Formation in mangrove sediments, Brazil. Fourth International Symposium on the Geochemical of the Earth's Surface, Rio de Janeiro.

Araujo, 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. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 93p.

Araujo, B.F., Almeida, M.G., Salomão, M.S.M.B., Barros, M., Gobo, R.R., Siqueira, V.C., Ovalle, A.R.C., Rezende, C. E. (2010). Distribuição de Hg Total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da Margem Continental Brasileira: Bacia de Campos – Rio de Janeiro. *Química Nova*. 33(3): 501–507.

Azevedo, J.S., Braga, E.S., Favaro, D.T., Perretti, A.R., Rezende, C.E., Souza, C.M.M. (2011). Total mercury in sediments and in Brazilian Ariidae catfish from two estuaries under different anthropogenic influence. *Marine Pollution Bulletin*. 62(12): 2724–31.

Baird, C. (2002). *Química Ambiental*. Editora Bookman, 2ª Ed. Porto Alegre. 622p.

Barrocas, P.R., Wasserman, J.C. (1995). O mercúrio na Baía de Guanabara: Uma revisão histórica. *Geochimica Brasiliense*. 9 (2): 115-127.

Bastos, W. R., Malm, Pfeiffer, W. C., Cleary, 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.

Bayens, W., Meuleman, C., Muhayer, B., Leemakers, M. (1998). Behavior and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). *Hydrobiologia*. 366: 63-79.

Beever III, J.W., Simberloff, D., King, L.L. (1979). Oecologia by the Mangrove Tree Crab *Aratus pisonii*. 43: 317–328.

Beldowski, J., Pempkowiak, J. (2006). Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway (Southern Baltic). *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 72: 370-378.

Berner, R.A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*. 268: 1-23.

Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K., Hodson, R.E. (1987). Depletion of ^{13}C in lignin and its implication for carbon isotope studies. *Nature*. 329 (6141): 708-710.

Benner, R., Weliky, K., Hedges, J.I. (1990). Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Molecular-level analyses of neutral sugars and lignin-derived phenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54: 1991-2001.

Bernini, E. (2003). Estrutura da vegetação e concentração de nutrientes das folhas e do sedimento das espécies em florestas de mangue do estuário do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 84p.

Bernini, E. (2008). Estrutura da Cobertura Vegetal e Produção de Serapilheira da Floresta de Mangue do Estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes. 134p.

Bernini, E., Ferreira, R., Silva, F.L.C., Mazurec, A.P., Nascimento, M.T., Rezende, C.E. (2010). Alterações na cobertura vegetal do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul no período de 1976 a 2001. *Revista de Gestão Costeira Integrada*. Número Especial 2, Manguezais do Brasil.

Bernini, E., Silva, M.A.B., Carmo, T.M., Cuzzuol, G.R.F. (2006). Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica*. 29: 689-699.

Bernini, E. & Rezende, C.E. (2004). Estrutura da vegetação em florestas de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*. 18: 491-502.

Bernini, E., Rezende, C.E. (2011)a. Litterfall in a mangrove in Southeast Brazil. *The Pan-American Journal of Aquatic Sciences*. 5(4): 508-519.

Bernini, E., Rezende, C.E. (2011)b. Vegetation structure in a mangrove forest in Southeastern Brazil. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*. 6(3): 193–209.

Bianchi, T.S. (2007). *Biochemistry of Estuaries*. New York: Oxford University Press. 706p.

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

Bouillon, S., Connolly, R.M., Lee, S.Y. (2008). Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies. *Journal of Sea Research*. 59 (1-2): 44–58.

Bloom, N. (1992). On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 49: 1010-1017.

Bloom, N.S., Colman, J.A., and Barber, L. (1997). Artifact formation of methylmercury during aqueous distillation and alternative techniques for the extraction of methyl mercury from environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 358: 371–377.

Bloom, N.S., Creclius, E.C. (1983). Determination of Mercury in Seawater at Sub-nanogram per liter levels. *Marine Chemistry*. 14: 49-59.

Bloom, N. S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M. (2003). Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*. 479: 233-248.

Bonotto, D.M., Silveira, E.G. (2003). Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira River, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 15: 911-923.

Botelho, R.O., Andrade, C.E.R., Santos, M.C.F. (2004). Estudo da População de Aratudo-Mangue, *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803) (Crustacea, Decapoda, Grapsidae) no Estuário do Rio Camaragibe (Alagoas - Brasil). *Boletim Técnico Científico do CEPENE/IBAMA*. 12 (1): 91-98.

Boto, K.G. & Bunt, J.S. (1981). Tidal export of particulate organic matter from a northern Australian mangrove system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 13: 247-255.

Buchman, M.F., (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. 34p.

Calheiros, D.F. (2003). Influência do pulso de inundação na composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) das fontes primárias de energia na planície de inundação do rio Paraguai (Pantanal – MS). Tese de Doutorado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP. 164p.

Caraco, N.F., Lampman, G., Cole, J.J., Limburg, K.E., Pace, M.L., Fischer, D. (1998). Microbial assimilation of DIN in a nitrogen rich estuary: implications for food quality and isotope studies. *Marine Ecology Progress Series*. 167: 59-71.

Christofoletti, R.A. (2005). Ecologia trófica do Caranguejo-uuçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Ocypodidae) e o fluxo de nutrientes em bosques de mangue, na região de Iguape (SP). Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, SP. 127p.

Castilho-Westphal, G.G., Ostrensky, A., Pie, M.R., Boeger, W.A. (2008). Estado da Arte das pesquisas com o Caranguejo-Uuçá, *Ucides cordatus*. *Archives of Veterinary Science*. 13 (2): 151-166.

Cloern, J.E., Canuel, E.A., Harris, D. (2002). Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography*. 47: 713–729.

Coston, J.A., Fuller, C.C., Davis, J.A. (1995). Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59: 3535–3547.

Covelli, S., Protopsalti, I., Acquavita, A., Sperle, M., Bonardi, M., Emili, A. (2012). Spatial variation, speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). *Continental Shelf Research*. 35: 29–42.

Coquery, M., Cossa, D., Sanjuan, J. (1997). Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chemistry*. 58: 213-227.

Currin, C.A., Newell, S.Y., Paerl, H.W. (1995). The role of standing dead *Spartina alterniflora* and benthic microalgae in salt marsh food webs: considerations based on multiple stable isotope analysis. *Marine Ecology Progress Series*. 121: 99-116.

Davanzo, M. B., Moreira, L.B., Pimentel, M.F., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.D.S. (2013). Biomarkers in mangrove root crab *Goniopsis cruentata* for evaluating quality of tropical estuaries. *Marine Environmental Research*. *In press*, 1–9.

Demers, J.D., Driscoll, C.T., Fahey, T.J., Yavitti, J.B. (2007). Mercury cycling in litter and soil in different forest types in the Adirondack region, New York, USA. *Ecological applications* : a publication of the Ecological Society of America. 17(5): 1341–1351.

Dewild, J.F., Olund, S.D., Olson, M.L., Tate, M.T. (2005). Methods for the Preparation and Analysis of Solids and Suspended Solids for Methylmercury. Chapter 7 of Book 5, Laboratory Analysis Section A, Water Analysis. U.S. Geological Survey.

Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M.S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology Chemistry*. 9 :1487-1502.

Díaz, H., Conde, J. E. (1988). On the Food Sources for the Mangrove Tree Crab *Aratus pisonii* (Brachyura : Grapsidae). *Biotropica*. 20(4): 348–350.

Ding, Z.H., Liu, J.L., Li, L.Q., Lin, H.N., Wu, H., Hu, Z. Z. (2009). Distribution and speciation of mercury in surficial sediments from main mangrove wetlands in China. *Marine Pollution Bulletin*. 58(9): 1319–1325.

Ding, Z., Wu, H., Feng, X., Liu, J., Liu, Y., Yuan, Y., Zhang, L., Lin, G., Jiayong, P. (2011). Distribution of Hg in mangrove trees and its implication for Hg enrichment in the mangrove ecosystem. *Applied Geochemistry*. 26(2): 205–212.

Dmitriw, R., Mucci, A., Lucotte, M., Pichet, P. (1995). The partitioning of mercury in the solid components of dry and flooded forest soils and sediments from a hydroelectric reservoir, Quebec (Canada). *Water, Air & Soil Pollution*. 80: 1099-1103.

Dittmar, T. (1999). Outwelling of organic matter and nutrients from a mangrove in North Brazil: evidence from organic tracers and flux measurements. Tese de Doutorado. Universidade de Bremen, Alemanha. Contribution 5. ZMT, 229 p.

Dittmar, T., Lara, R. (2001). Driving forces behind nutrient and organic matter dynamics in a mangrove tidal creek in North Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52: 249-259.

Donato, D.C., Kauffman, J.B., Murdiyarso, D., Kurnianto, S., Stidham, M., Kanninen, M. (2011). Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. *Nature Geoscience*. 4: 293-297.

Dos Santos, L.S., Müller, R.C., Sarkis, J.E., Alves, C.N., Brabo, E.S., Santos, E.O., Bentes, M.H. (2000). Evaluation of total mercury concentrations in fish consumed in the municipality of Itaituba, Tapajós River Basin, Pará, Brazil. *The Science of the Total Environment*. 261: 1–8.

Duke, N.C., Meynecke, J.O., Dittmann, S., Ellison, A.M., Anger, K., Berger, U., Cannicci, S., Dielle, K., Ewel, K.C., Fild, C.D., Koedam, N., Lee, S.Y., Marchand, C., Nordhaus, I., Dahdouh-Guebas, F. (2007). A World without mangroves? *Science*. 317: 41-42.

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

Erickson, A. A., Bell, S.S., Dawes, C. J. (2004). Does Mangrove Leaf Chemistry Help Explain Crab Herbivory Patterns? *Biotropica*. 36(3): 333–343.

Erickson, A.A., Feller, I.C., Paul, V.J., Kwiatkowski, L.M., Lee, W. (2008). Selection of an omnivorous diet by the mangrove tree crab *Aratus pisonii* in laboratory experiments. *Journal of Sea Research*. 59(1-2): 59–69.

- Erickson, A.A., Saltis, M., Bell, S.S., Dawes, C.J. (2003). Herbivore feeding preferences as measured by leaf damage and stomatal ingestion: a mangrove crab example. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 289(1): 123–138.
- Fadini, P.S., Jardim, W.F. (2001). Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *Science of the Total Environment*. 275: 71-82.
- Fioretto, A., Di Nardo, C., Papa, S., Fuggi, A. (2005). Lignin and cellulose degradation and nitrogen dynamics during decomposition of three leaf litter species in a Mediterranean ecosystem. *Soil Biology & Biochemistry*. 37: 1083–1091.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science and Technology*. 28(8-9):307-316.
- Förstner, U.E., Wittman, G.T.W. (1983). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2 ed. Berlin, Springer-Verlag, 486p.
- Fourqurean, J.W., Schrlau, J.E. (2003). Changes in nutrient content and stable isotopes ratios of C and N during decomposition of seagrasses and mangrove leaves along a nutrient availability gradient in Florida Bay, USA. *Chemical Ecology*. 1: 373-390.
- Fragoso, C.P. (2011). Dinâmica temporal do Mercúrio na Serapilheira do Manguezal da Foz do rio Paraíba do Sul, RJ. Trabalho de Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 40p.
- Fredriksen, S. (2003). Food web studies in a Norwegian kelp forest based on stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) analysis. *Marine Ecology Progress Series*. 260: 71–81.
- Goneea, M.E., Paytan, A., Herrera-Silveira, J.A. (2004). Tracing organic matter sources and carbon burial in mangrove sediments over the past 160 years. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 61: 211-227.
- Giarrizzo, T., Schwamborn, R., Saint-Paul, U. (2011). Utilization of carbon sources in a northern Brazilian mangrove ecosystem. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 95(4): 447–457.
- Grigal, D.F. (2002). Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environmental Review*. 10: 1-39.
- Hall, B.D., St. Louis, V.L. (2004). Methyl mercury and total mercury in plant litter decomposing in upland forests and flooded landscapes. *Environmental Science and Technology*. 38: 5010–5021.
- Hartnoll, R.G. (1965). Notes on the marine grapsid crabs of Jamaica. *Proceedings of the Linnean Society of London, London*. 176 (2):113-147.
- Hedges, J.I., Ertel, J.R. (1982). Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*. 54: 174-178.

Hedges, J.I. (1990). Compositional indicators of organic acid sources and reactions in natural environments. In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. E. M. Perdue; E. T. Gjessing (Eds.). Dahlem Konferenzen. 43-63.

Hedges, J.; Keil, R.G.; Benner, R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*. 27: 195-212.

Hollweg, T.A., Gilmour, C.C., Mason, R.P. (2009). Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic Continental margin. *Marine Chemistry*. 114: 86-101.

Hortellani, M. A., Sarkis, J.E.S., Bonetti, J., Bonetti, C. (2005). Evaluation of Mercury Contamination in Sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 16(6): 1140–1149.

Horvat, M. (1996). Mercury Speciation and Analysis. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (Eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1–31.

Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 56: 2681–2702.

Hylander, L.D., Meili, M., Oliveira, L. J., Silva, E. D. E., Guimarães, J. R. D., Araújo, D.M., Neves, R. P., Stachin, R., Barros, A. J. P., Silva, G.D. (2000) Relationship of mercury with aluminium, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. *The Science of the Total Environment*. 260(1-3): 97-107.

Huxham, M., Langat, J., Tamooch, F., Kennedy, H., Mencuccini, M., Skov, M.W., Kairo, J. (2010). Decomposition of mangrove roots: Effects of location, nutrients, species identity and mix in a Kenyan Forest. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 88: 135-142.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. 2003. Portaria nº 52, D.O.U. de 30/09/2003.

ICMBio - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (2011). Plano de ação nacional para a conservação das espécies aquáticas ameaçadas de extinção da Bacia do Rio Paraíba do Sul. *Séries Espécies Ameaçadas*: 16. Brasília. 140p.

Issaro, N., Abi-Ghanem, C., Bermond, A. (2009). Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction *Anal. Chim. Acta*. 631: 1–12.

Iverfeldt, A. (1991). Mercury in Forest Canopy throughfall water and its relation to Atmospheric Deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*. 56: 553-564.

Johnson, B.K. (2007). Controls on Mercury and Methylmercury Deposition for Two Watersheds in Acadia National Park, Maine. *Environ Monit Assess*. 126: 55–67.

Kaltbitz, K., Kaiser, K., Barcholz, J., Dardenne, P. (2006). Lignin degradation controls the production of dissolved organic matter in decomposing foliar litter. *European Journal of Soil Science*. 57: 504–516.

Kannan, K., Smith, R. G., Lee, R. F., Windom, H. L., Heitmuller, P. T., Macauley, J. M., Summers, J. K. (1998). Environmental Contamination and Toxicology Distribution of Total Mercury and Methyl Mercury in Water, Sediment, and Fish from South Florida Estuaries. *Environmental Protection*. 118: 109–118.

Kathiresan, K., Bingham, B.L. (2001). Biology of Mangroves and Mangrove Ecosystems. *Advances in Marine Biology*. 40: 81-251.

Kehrig, H.A., Pinto, F.N., Moreira, I., Malm, O. (2003). Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*. 34(5): 661–669.

Kennedy, P., Kennedy, H., Papadimitriou, S., (2005). The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 19: 1063-1068.

Kersten, M. (1988). Geochemistry of priority pollutants in anoxic sludges: Cd, As, Methyl-Hg and chlorinated organics. In: Salomons, W., Forstner, U. (1988). *Chemistry and Biology of solid wastes*. Springer, Berlin. 183-189.

Klotzbücher, T., Kaiser, K., Guggenberger, G., Gatzek, C., Kalbitz, K. (2011). A new conceptual model for the fate of lignin in decomposing plant litter. *Ecology*. 92(5): 1052–1062.

Koch, B.P., Dittmar, T., Lara, R.J. (2010). The Biogeochemistry of the Caeté Mangrove-Shelf System. In: *Ecological Studies*. 211: 45-67.

Koch, V. (1999). Epibenthic production and energy flow in the Caeté mangrove estuary, North Brazil. *ZMT Contribution 6*, Bremen, 97 p.

Koch V., Wolff M. (2002). Energy budget and ecological role of mangrove epibenthos in the Caete estuary, North Brazil. *Marine Ecology Progress Series*. 228:119–130.

Lacerda, L.D. (2002). *Mangrove ecosystems: function and management*. Springer. 292p.

Lacerda, L.D., Bidone, E.D., Guimarães, A.F., Pfeiffer, W.C. (1994). Mercury concentrations in fish from the Itacaiúnas-Parauapebas River system, Carajás region, Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 66(3): 373-379.

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

Lacerda, L.D., Carvalho, C.E.V., Tanizaki, K.F., Ovalle, A.R.C., Rezende, C.E. (1993). The Biogeochemistry and Trace Metals Distribution of Mangrove Rhizospheres. *Biotropica*. 25(3): 252-257.

Lacerda, L.D., Martinelli, L.A., Rezende, C.E., Mozeto, A.A., Ovalle, A.R.C., Victoria, R.L., Silva, C.A.R., Nogueira, F.B. (1988). The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *The Science of the Total Environment*. 75: 169-180.

Lacerda, L.O., Silva, C.A.R., Rezende, C.E., Martinelli, L.A. (1991). Food sources for the mangrove tree crab *Aratus pisonii*: a carbon isotopic study. *Rev. Bras. Biol.*, Rio de Janeiro. 51 (3): 685-687.

Laurier, F.J.G., Cossa, D., Gonzalez, J.L., Breviere, E., Sarazin, G. (2003). Mercury transformations and exchanges in high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67: 3329-3345.

Lawson, N.M., Mason, R.P., Laporte, J.M. (2001). The fate and transport of mercury, methyl mercury, and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries. *Water Research*. 35:501-515.

Leermakers, M., Baeyens, W., Quevauviller, Ph., Horvat, M. (2005). Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *Trends in Analytical Chemistry*. 24: 383.

Leventhal, J., Taylor, C. (1990). Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54 : 2621–2625.

Lima, A. P.S., Müller, R.C.S., Sarkis, J.E.S., Alves, C.N., Bentes, M.H.S., Brabo, E., Santos, E.O. (2000). Mercury contamination in fish from Santarém, Pará, Brazil. *Environmental Research. Seccion A*. 83:117–122.

Lima, E.P.C. (2013). Variação da Composição de Fenóis Derivados da Oxidação Alcalina (CuO) da Lignina ao longo da degradação foliar, em espécies do Manguezal do Estuário do rio Paraíba do Sul. Trabalho de Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 56p.

Lindberg, S.E. & Stratton, W.J. (1998). Atmospheric Mercury Speciation: Concentrations and Behavior of Reactive Gaseous Mercury in Ambient Air. *Environmental Science Technology*. 32: 49-57.

Linton, S. M., Greenaway, P. (2007). A review of feeding and nutrition of herbivorous land crabs: adaptations to low quality plant diets. *Journal of Comparative Physiology*. 177: 269–86.

MacFarlane, G.R., Burchett, M.D., (1999). Zinc distribution and excretion in the leaves of the grey mangrove *Avicennia marina*. *Environmental Experimental Botany*. 41, 167–175.

Machado, W., Moscatelli, M., Rezende, L.G., Lacerda, L. D. (2002). Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environmental pollution*. 120(2): 455–61.

Maciel, D.C., Alves, A.G.C. (2009). Conhecimentos e práticas locais relacionados ao aratu *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803) em Barra de Sirinhaém, litoral sul de Pernambuco, Brasil. *Biota Neotropica*, 9(4): 29-36.

Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., Albéric, P., Cossa, D., Baillif, P. (2006). Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*. 98(1): 1–17.

Malm, O., Branches, F.J.P., Akagi, H., Castroa. M.B., Pfeiffer, W.C., Harada, M., Bastos, W. R., Kato, H. (1995). Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil. *The Science of the Total Environmental*. 175: 141-150.

Marins, R.V., Filho, J.P., Maia, R.R., Lacerda, L.D., Marques, W.S. (2004) Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa Brasileira. *Quimica Nova*. 27:763– 770.

Martin, J.S., Martin, M.M., Bernays, E.A. (1987) Failure of tannic acid to inhibit digestion or reduce digestibility of plant protein in gut Xuids of insect herbivores: implications for theories of plant defence. *Journal of Chemical Ecology*. 13: 605–621

Martinelli, L.A., Ometto, J.P.H.B., Ferraz, E.S., Victoria, E.L., de Carmargo, P.B., Moreira, M.Z. (2009). *Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis*. Ed. Oficina de textos, 1ª edição, 144p.

Martin-Doimeaios, R.C.R., Wasserman, J.C., Bermejo, L.F.G., Amouroux, D., Nevado, J.J.B., Donard, O.F.X. (2000). Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *Journal of Environmental Monitoring*. 2: 360-366.

Marques, J.S.J. (2010). *Distribuição de Mercúrio e Caracterização Elementar e Isotópica da Matéria Orgânica em águas superficiais ultrafiltradas na Baía de Sepetiba e no Estuário do rio Paraíba do Sul*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 76p.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, M.M., (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58 (15): 3191–3198.

Mason, R.P., Lawrence, A.L. (1999). Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and Chesapeake Bay, Maryland, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 18: 2438.

- Mason, R.P., Kim, E., Cornwell, J., Heyes, D. (2006). An examination of the factors influencing the flux of mercury methylmercury and other constituents from estuarine sediment. *Marine Chemistry*. 102: 96-110.
- Matos, T.B., Bernini, E., Rezende, C. E. (2012). Decomposition of mangrove leaves in the estuary of Paraíba do Sul River Rio de Janeiro, Brazil. *Latin American Journal of Aquatic Research*. 40(2): 398–407.
- Matusiewicz, H., Slachciński, M. (2006). Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in sonicate slurries of biological and environmental reference materials by hydride generation microwave induced plasma optical emission. *Microchemical Journal*. 82: 78-85.
- McKee, K.L. (1995). Mangrove species distribution and propagule predation in Belize: an exception to the dominace-predation hypothesis. *Biotropica*. 27: 334-345.
- McKee, K.L., Faulkner, P.L. (2000). Restoration of Biogeochemical Function in Mangrove Forests. *Restoration Ecology*. 8 (3): 247-259.
- McKee, K.L., Feller, I.C., Popp, M., Wanek, W., (2002). Mangrove isotopic ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) fractionation across a nitrogen vs. phosphorus limitation gradient. *Ecology*. 83: 1065–1075.
- Mélières, M.A., Pourchet, M., Charles-Dominique, P., Gaucher, P. (2003). Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. *The Science of The Total Environment*. 311(1-3): 261-267.
- Meyers, P. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*. 114: 289-302.
- Micaroni, R.C.C.M., Bueno, M.I.M.S., Jardim, W.F. (2000). Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de Determinação, Tratamento E Descarte. *Química Nova*. 23(4): 487–495.
- Middleton, B.A., Mckee, K.L. (2001). Degradation of mangrove tissues and implications for peat formation in Belizean island forests. *Journal of Ecology*. 89: 818–828.
- Mishra, S.C., Sen-Sarma, P.K. (1987) pH trends in the gut of xyloph-agous insects and their adaptive significance. *Mater Organismen (Berl)*. 22:311–319.
- Moore, T.R., Bubier, J.L., Heyes, A., Flett, R.J. (1995). Methyl and total mercury in boreal wetland plants, Experimental Lakes Area, Northwestern Ontario. *Journal of Environmental Quality*. 24:845–850.
- Moura, N.F.O., Coelho, P. (2003). A. Fecundidade de *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803) (Crustacea, Brachyura, Grapsidae) no Manguezal do Rio Paripe – Pernambuco – Brasil. *Tropical Oceanography, Recife*. 31 (2): 127-133.

Moura, N.F.O., Coelho, P.A. (2004). Maturidade sexual fisiológica em *Goniopsis cruentata* (Latreille) (Crustacea, Brachyura, Grapsidae) no Estuário do Paripe, Pernambuco, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*. 21(4):1011-1015.

Munthe, J., Hultberg, H., Iverfeldt, A. (1995). Mechanisms of Deposition of Methylmercury and Mercury to Coniferous Forests. *Water, Air, and Soil Pollution*. 80: 363-371.

Muzuca, A.N.N. & Shunula, J.P. (2006). Stable isotope compositions of organic carbon and nitrogen of two mangrove stands along the Tanzanian coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 66: 447-458.

Nascimento, S.A. (1993). *Biologia do caranguejo-uçá (Ucides cordatus)*. Administração Estadual do Meio Ambiente (ADEMA), Aracajú, SE, 45 p.

Nibakken, J.W. (1993). *Marine Biology: an ecological approach*. Ed. Harper & Collins, New York.

Nordhaus, I. (2004). Feeding ecology of the semi-terrestrial crab *Ucides cordatus* (Decapoda: Brachyura) in a mangrove forest in northern Brazil. Tese de Doutorado, ZMT Contribution 18, Bremen, Alemanha.

Nordhaus, I., Wolff, M. (2007). Feeding ecology of the mangrove crab *Ucides cordatus* (Ocypodidae): food choice, food quality and assimilation efficiency. *Marine Biology*. 151(5): 1665–1681.

Nordhaus I, Wolff M., Diele K. (2006). Litter processing and population food intake of the mangrove crab *Ucides cordatus* in a high intertidal forest in northern Brazil. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 67:239–250.

Oliveira, L.C., Serudo, R.L., Botero, W.G., Mendonça, A.G.R., Santos, A., Rocha, J.C., Carvalho, F.S.N. (2007). Distribuição de mercúrio em diferentes solos da Bacia do médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Química Nova*. 30(2): 274-280.

Ometto, J.P., Martinelli, L.A., Camargo, P.B. (2003). *Curso de Aplicações isotópicas do carbono em estudos ambientais com ênfase na região Amazônica*. CENA- Universidade de São Paulo / INPE. 48p.

Ovalle, A.R.C., Silva, C.F., Rezende, C.E., Gatts, C.E.N., Suzuki, M.S., Figueiredo, R.O. (2013). Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*. 481: 191–203.

Passareli, L.S. (2011). *Composição Química e Aporte de Nutrientes das folhas e Serapilheira em um Manguezal do Norte do Estado do Rio de Janeiro*. Trabalho de Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 43p.

Pereira, A.A., Van Hattum, B., de Boer, J., Van Bodegom, P.M., Rezende, C.E., Salomons, W. (2010). Trace elements and carbon and nitrogen stable isotopes in organisms from a tropical coastal lagoon. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 59(3): 464–77.

Pinheiro, M.A.A., Fiscarelli, A.C. (2001). Manual de apoio à fiscalização do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*). UNESP/CEPSUL/IBAMA. 43 p.

Pinheiro, M.A.A., Silva, P.P.G.E., Duarte, L.F.D.A., Almeida, A.A., Zanotto, F.P. (2012). Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 81: 114–21.

Piou, C., Berger, U., Hildenbrandt, H., Grimm, V., Diele, K., D'lima, C. (2007). Simulating cryptic movements of a mangrove crab: Recovery phenomena after small scale fishery. *Ecological Modelling*. 205 (1): 110–122.

Prasad, M.B.K., Ramanathan, A.L. (2009). Organic matter characterization in a tropical estuarine-mangrove ecosystem of India: Preliminary assessment by using stable isotopes and lignin phenols. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 84(4): 617–624.

Pokharel, A. K., Obrist, D. (2011). Fate of mercury in tree litter during decomposition. *Biogeosciences*. 8(9): 2507–2521.

Popp, M., Larcher, F. Weigel, P. (1984). Chemical composition of Australian mangroves III. Free aminoacids, total methylated onion compounds and total nitrogen. *Z. Pflanzenphysiol*. 114: 15-25.

Quasim, S. Z. & Wafar, M. V. M. (1990). Marine resources in the tropics. *Resource Management and Optimization*. 7: 141-169.

Rasmussen, P.E., Mierle, G., Nriagu, J.O. (1991). The analysis of vegetation for total mercury. *Water Air and Soil Pollution*. 56:379–390.

Rea, A. W., Keeler, G. J., Scherbatskoy, T. (1996). The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the Lake Champlain watershed: a short-term study. *Atmospheric Environment*. 30(19): 3257-3263.

Rea, A.W., Lindberg, S.E., Keeler, G.J. (2001). Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmospheric Environment*. 35: 3453-3462.

Rea, A.W., Lindberg, S.E., Scherbatskoy, T., Keeler, G.J. (2002). Mercury Accumulation in Foliage over Time in Two Northern Mixed-Hardwood Forests. *Water, Air, & Soil Pollution*. 133(1): 49-67.

Rezende, C.E. (1993). Origem, transporte e destino da matéria orgânica na interface fluvio- marinha, sob diferentes condições de uso do solo e sua relação com o trânsito de poluentes metálicos na baía de Sepetiba - RJ. Tese (Doutorado em Ciências) -

Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 193p.

Rezende, C.E., Lacerda, L.D., Ovalle, A. R.C., Silva, L.F.F. (2007). Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil. *Brazilian Journal of Biology*. 67(4): 673–680.

Ribas, L.M. (2007). Concentração e Aporte de Elementos da Serapilheira do Manguezal do Estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes. 67p.

Ribas, L.M. (2012). Caracterização de fontes de matéria orgânica do Estuário do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, RJ. 114p.

Robertson, A.I., Alongi, D.M., Boto, K.G. (1992). Food chains and carbon fluxes. *In*: Robertson, A.I., Alongi, D.M. (eds.). *Tropical Mangrove Ecosystems*. American Geophysical Union, Washington. 293-326.

Robertson, A.I., Daniel, P.A. (1989). The influence of crabs on litter processing in high intertidal mangrove forests in tropical Australia. *Oecologia*. 78:191–198.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farela, N.; De Freitas Goch, Y.G.; Pacheco Peleja, J.R.; Guimarães, J.R.D.; Mergler, D.; Amorim, M. (2001). Spatio-temporal geochemistry of mercury in waters of Tapajós and Amazon rivers, Brazil. *Limnology & Oceanography*. 46: 1141-1157.

Sadiq, M., Zaidi, T.H. (1994). Sediment composition and metal concentrations in mangrove leaves from the Saudi coast of the Arabian Gulf, *The Science of Total Environment*. 155: 1–8.

Sanders, C.J., Santos, I.R., Silva-Filho, E.V., Patchineelam, S.R. (2008). Contrasting mercury and manganese deposition in a mangrove-dominated estuary (Guaratuba Bay, Brazil). *Geo-Marine Letters*. 28(4): 239–244.

Santos, E.J., Herrmann, A.B., Frescura V.L.A., Curtius, A.J. (2005). Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 20: 538.

Santos, M.C.F., Botelho, E.R.O., Ivo, C.T.C. (2001). Biologia populacional e manejo de pesca de aratu, *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803) (Crustacea: Decapoda: Grapsidae) no litoral sul de Pernambuco-Brasil. *Boletim Técnico Científico CEPENE/IBAMA, Tamandaré*. 9 (1): 87-123.

Schaeffer-Novelli, Y. (1995). Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 64p.

Scheulhammer, A.M., Meyer, M.W., Sandheinrich, M.B., Murray, M.W. (2007). Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. *Ambio*. 36: 12.

Scholander, P.F., Hammel, H.T., Hemmingsen, E.A., Garey, W. (1962). Salt balance in mangrove. *Plant Physiology*. 37:722-729.

Schories, D., Barletta-Bergan, A., Barletta, M., Krumme, U., Mehlig, U., Rademaker, V. (2003). The keystone role of leaf-removing crabs in mangrove forests of North Brazil. *Wetlands Ecology and Management*. 11: 243-255.

Schroeder, W.H, Munthe, J. (1998). Atmospheric Mercury-an Overview. *Atmospheric Environment*. 32 (5): 809.

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.

Shi, J., Liang L., Jiang, G., Jin X. (2005). The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River. *China Environment International*. 31: 357– 365.

Silva C.A.R., Lacerda L.D. And Rezende C.E. (1990). Metals reservoir in a red mangrove forest. *Biotropica*. 22: 339–345.

Silva, L.F.F., Machado, W., Lisboa Filho, S.D. , Lacerda L.D. (2003) Mercury Accumulation in Sediments of a Mangrove Ecosystem in SE, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 145: 67–77.

Siqueira, G.W.S., Lima, W.N., Mendes, A.S., Aprile, F.M., Braga, E.S., Mahiques, (2004). Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos. *Geochimica Braziliense*. 18 (1): 54–63.

Smith, S.L., Macdonald, D.D., Keenleyside, K., Ingersoll, C.G., Field, L. J. (1996) A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystem . *Journal of Great Lakes Research*. 22 (3):624-638.

Sousa, E.C., Aciole, S.D.G., Calado, T.C.S. (2000). Considerações ecológicas do caranguejo *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803) (Crustacea: Decapoda: Grapsidae) no Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú/Manguaba –Alagoas, *Boletim Nível Estudos Ciências Marinhas, Maceió*. 11: 143-164.

Souza, L., Silva, R.F. (2009). Morphology of the female reproductive system of the red-clawed mangrove tree crab (*Goniopsis cruentata* Latreille, 1803). *Scientia Marina*. 73(3): 527-539.

Souza,T.A. (2008). Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Stamenkovic, J. & Gustin, M.S. (2009). Nonstomatal versus Stomatal Uptake of Atmospheric Mercury. *Environmental Science Technology*. 43: 1367-1372.

St-Louis, V. L., Rudd, J. W. M., Kelly, C. A., Hall, B. D., Rolfhus, K. R., Scott, K. J., Lindberg, S. E., Dong, W. (2001). Importance of the Forest Canopy to Fluxes of Methyl Mercury and Total Mercury to Boreal Ecosystems. *Environmental Science Technology*. 35:3089-3098.

Tam, N.F.Y., Wong, Y.S. (1995) Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*. 31: 254–261.

Thevenot, M., Dignac, M.F., Rumpel, C. (2010). Fate of lignin in soils: A review. *Soil Biology & Biochemistry*. 42: 1200-1211.

Thomas, D.W., D. Cloutier., M. Provencher, C., Houle. (1988). On the food sources for the mangrove tree crab *Aratus pisonii* (Brachyura: Grapsidae). *Biotropica*. 20 (4): 348-350.

Thomas, D.W., Cloutier, D., Provencher, M., Houle. (1988). On the food sources for the mangrove tree crab *Aratus pisonii* (Brachyura: Grapsidae). *Biotropica*. 20 (4): 348-350.

Tomlinson, P.B. (1986). The botany of mangroves. New York: Cambridge University Press, 170p.

Twilley, R.R., Lugo, A.E., Patterson-Zucca, C. (1986). Litter production and turnover in basin mangrove forests in southwest Florida. *Ecology*. 67(3): 670-683.

Twilley, R.R., Pozo, M., Garcia, V.H., Rivera-Monroy, V.H., Zambrano, R., Boderó, A. (1997). Litter dynamics in riverine mangrove forests in the Guayas River estuary, Ecuador. *Oecologia*. 111: 109-122.

UNEP (2002). Global Mercury Assessment 2002. United Nations Environment Programme: Chemicals. Geneva, 350p.

UNEP (2013). Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. Division of Technology and Economics (DTIE), Chemicals Branch Geneva, Switzerland. 32p.

Valiela, I., Bowen, J.L., York, O.K. (2001). Mangrove forests: one of the world's threatened major tropical environments. *BioScience*. 51(10): 807-815.

Vander Zanden, M.J., Rasmussen, J.B. (1999). Primary consumer $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ and the trophic position of aquatic consumers. *Ecology*. 80: 1395–1404.

Vieira, R.H.S.F., Lima, E.A., Sousa, D.B.R., Reis, E.F., Costa, R.G., Rodrigues, D.P. (2004). *Vibrio spp.* and *Salmonella spp.*, presence and susceptibility in crab *Ucides cordatus*. *Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo*. 46 (4): 179-182.

Vilhena, M.P.S.P., Costa, M.L., Berrêdo, J.F., Sá, G.C., Costa, A.M., Santos, E.O., Brabo, E.S. (2003). Mercúrio em sedimentos de mangues, caranguejos (*Ucides cordatus*) e cabelos humanos em torno dos manguezais do Nordeste do Pará. *Geochimica Brasiliensis*. 17(2): 121–129.

Vilhena, M.S.P., Costa, M.L., Berredo, J. F. (2013). Accumulation and transfer of Hg, As, Se, and other metals in the sediment-vegetation-crab-human food chain in the coastal zone of the northern Brazilian state of Pará (Amazonia). *Environmental Geochemistry and Health*. 35(4): 477–94.

Wakeham, S.G., Lee, C., Hedges, J.I., Hernes, P.J., Peterson, M.L. (1997). Molecular indications of diagenetic status in marine organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61 (24): 5363-5369.

Warner, G.F. (1967). The life history of mangrove tree crab, *Aratus pisonii*. *Journal of Zoology*. 153: 321–335.

WHO. (1991). Inorganic mercury. IPCS, Environmental Health Criteria (Vol. 118, pp. 84–114). Geneva: World Health Organization. *In*: Vilhena, M.S.P., Costa, M.L., Berredo, J. F. (2013). Accumulation and transfer of Hg, As, Se, and other metals in the sediment-vegetation-crab-human food chain in the coastal zone of the northern Brazilian state of Pará (Amazonia). *Environmental Geochemistry and Health*. 35(4): 477–94.

Witt, E.L., Kolka, R.K., Nater, E.A., Wickman, T.R. (2009). Influence of the Forest Canopy on Total and Methyl Mercury Deposition in the Boreal Forest. *Water, Air Soil Pollution*. 199: 3–11.

Wooler, M., Smallwood, B., Scharler, U., Jacobon, M., Fogel, M. (2003). Carbon and nitrogen stable isotopic variation in *Laguncularia racemosa* (L.) (White mangrove) from Florida and Belize: implications for trophic level studies. *Hydrobiologia*. 499:13-23.

Wu, H., Ding, Z., Liu, Y., Liu, J., Yan, H., Pan, J., Li, L., Lin, H., Lin, G., Lu, H. (2011). Methylmercury and sulfate-reducing bacteria in mangrove sediments from Jiulong River Estuary, China. *Journal of Environmental Sciences*. 23(1): 14–21.

Young, R.G., Matthaei, C.D., Townsend, C.R. (2008). Organic matter breakdown and ecosystem metabolism: functional indicators for assessing river ecosystem health. *Journal of the North American Benthological Society*. 27(3): 605–625.