

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOLOGIA DE ÁGUA DOCE E PESCA
INTERIOR**

**DINÂMICA ESPAÇO-TEMPORAL DO MERCÚRIO NA ÁGUA E NO PLÂNCTON
DE UM LAGO DE VÁRZEA DA BACIA DO RIO SOLIMÕES, AMAZONAS,
BRASIL**

BRENDSON CARLOS BRITO

**Manaus – Amazonas
Março, 2015**

BRENDSON CARLOS BRITO

**DINÂMICA ESPAÇO-TEMPORAL DO MERCÚRIO NA ÁGUA E NO PLÂNCTON
DE UM LAGO DE VÁRZEA DA BACIA DO RIO SOLIMÕES, AMAZONAS,
BRASIL**

Orientador: Dr. Bruce Rider Forsberg

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biologia de Água Doce e Pesca Interior/INPA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas, área de concentração em Biologia de Água Doce e Pesca Interior.

Fonte Financiadora: CNPq

Manaus – Amazonas

Março, 2015

BRENDSON CARLOS BRITO

**DINÂMICA ESPAÇO-TEMPORAL DO MERCÚRIO NA ÁGUA E NO PLÂNCTON
DE UM LAGO DE VÁRZEA DA BACIA DO RIO SOLIMÕES, AMAZONAS,
BRASIL**

BANCA EXAMINADORA

- 1) Dr. Wanderley Rodrigues Bastos- Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR - RO
- 2) Dra. Fabíola Xochilt Valdez Domingos- Instituto Nacional de Pesquisas Amazônicas - INPA - AM
- 3) Dr. Ézio Sargentini Júnior- Instituto Nacional de Pesquisas Amazônicas – INPA - AM

Manaus – Amazonas

Março, 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

B862 Brito, Brendson Carlos
Dinâmica espaço-temporal do mercúrio na água e no plâncton de um lago de várzea da bacia do rio Solimões, Amazonas, Brasil / Brendson Carlos Brito. --- Manaus: [s.n.], 2015.
xiii, 43 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) --- INPA, Manaus, 2015.
Orientador : Bruce Rider Forsberg.
Área de concentração : Biologia de Água Doce e Pesca Interior.

1. Metilação. 2. Lago de várzea. I. Título.

CDD 574.526325

Sinopse:

Foram determinadas as concentrações de metilmercúrio e mercúrio total na água e no plâncton, além de características limnológicas para determinação do padrão de estratificação no lago de várzea Janauacá durante distintos períodos hidrológicos.

Palavras chaves: lago de várzea, bioacumulação, metilmercúrio, limnologia, bacia do Rio Solimões

Dedico esse trabalho a minha família, que deposita em mim toda confiança e apoio.

Agradecimentos

A Deus acima de qualquer coisa.

Ao meu orientador Bruce Rider Forsberg pela confiança e conhecimentos adquiridos.

Ao INPA pela estrutura oferecida e pela oportunidade de cursar a pós-graduação.

À coordenação do Programa BADPI: professora Sidnéia Amádio e atualmente ao professor Nelson Silva; e a todos os professores do curso pelo ensino e conhecimento adquirido.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

A CPRM pelos dados da cota do rio Solimões na base de Manacapuru-Amazonas.

Ao professor Wanderley Bastos por ter aberto as portas de seu laboratório para que pudéssemos realizar todas as análises de mercúrio. Sem dúvida um laboratório de grande estrutura, qualidade e organização.

A equipe do Laboratório de Biogeoquímica da UNIR: Walkimar, Denilça e Andressa pelo suporte durante as análises de mercúrio, principalmente quando aconteciam os mais improváveis problemas com aparelho. Haja coração!

Ao Laboratório de Nutrição de Peixes-INPA (Dona Inês), Laboratório de Radioisótopos-UFRJ (Dr. Olaf Malm), Laboratório de Físico-química de Alimentos-INPA (Dr. Jaime Aguiar) e ao Laboratório de Química Ambiental-INPA (Dr. Ézio Sargentini e ao Marcos) pelo uso do liofilizador.

Ao Laboratório de Química-INPA coordenado pela Dr. Hilândia pelas análises de carbono.

Ao Rosseval Leite, Fabíola Valdez e Bárbara Robertson pelas contribuições ao projeto de dissertação durante a avaliação da aula de qualificação.

Ao Derek (Laboratório de Ecofisiologia e Evolução Molecular) por parte das análises de carbono.

A Dani Kasper pela sua imensa ajuda, pelo conhecimento repassado, pelas conversas, por ter ido até Porto Velho ajudar nas análises (você não existe), pela ajuda em campo, pela ajuda no plano, pelas super dicas...enfim me ajudaste tanto, tanto, só tenho a agradecer.

Aos meus amigos de graduação, profissão e de curso: Otávio Peleja e Fábio Cunha, não vejo a hora de me livrar de vocês rs (brincadeira).

Ao João Henrique (Minhoca) pelos conhecimentos, conversas, dicas e ideias.

Ao Joãozinho pela sua imensa ajuda em campo, sem ele dificilmente conseguiria realizar todas as coletas. Grande João!

A Gisele por resolver todos os processos de documentação, recibos, notas, etc. Muito obrigado Gi pelo carinho e imensa ajuda, ajudaste muito durante os sufocos burocráticos.

Ao Cássio pela força durante as análises em Porto Velho. Pelas madrugadas afins nas análises no laboratório, pelas intermináveis vidrarias pra lavar. Obrigado parceiro.

A minha amiga Moema pela amizade, força em campo, conversas, discussões, ensinamentos. Sou muito grato por ter me ajudado desde início, foste fundamental para a que eu pudesse realizar meu trabalho. Obrigado sem fim!

A dona Lúcia pela sua imensa generosidade. Obrigado por ter aberto as portas do seu flutuante no lago Janauacá para que fosse possível realizar nosso trabalho. Sem dúvida foi uma das melhores pessoas que conheci nesses dois anos de mestrado. Humilde, generosa, acolhedora e amigável são algumas das qualidades que definem essa pessoa de coração gigante. Jamais esquecerei tanto carinho. Ao seu Raimundo, seu esposo, pela grande generosidade.

A minha grande e sempre amiga Julianne. Ambos motivando um ao outro. Sem dúvida uma amizade que acrescenta coisas boas na minha vida há uma década. Te amo tanto.

A minha amiga Erika. Minha melhor moradora do quarto da frente. Obrigado por além de dividirmos o sagrado aluguel de todo mês; pelos conselhos divididos, risadas, desesperos, sonhos, momentos alegres, outros nem tanto. Tenho orgulho imenso de ser seu amigo.

A minha tia Keila e ao tio Anderson; minhas primas Kevellyn e Victória por terem me abrigado logo nos primeiros meses em Manaus.

Ao Marcos por ter me abrigado durante minha estadia em Porto Velho. Obrigado pelo espaço no sofá da sala. Um amigo que fiz nessa caminhada.

Aos meus amigos da turma BADPI/2013. Amigos que conheci e fiz amizades em Manaus.

Aos meus grandes amigos e familiares em Santarém-Pará, apesar da distância vocês foram fundamentais pela realização deste objetivo.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

Muito Obrigado!!!

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
OBJETIVOS	21
Objetivo Geral	21
Objetivos Específicos	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
Capítulo 1 Variação sazonal de mercúrio total e metilmercúrio na coluna d'água e no plâncton de um lago de várzea da Amazônia Central	27
Resumo:	28
Introdução	29
Materiais e Métodos	31
Área de estudo	31
Amostragem e Análises laboratoriais	34
Análise estatística	36
Resultados	37
Metilmercúrio na coluna d'água e condições limnológicas	37
Mercúrio Total	41
Metilmercúrio no plâncton	42
Discussão	46
Metilmercúrio, HgT na água e condições limnológicas	46
Metilmercúrio no plâncton	49
Conclusão	51
Agradecimentos	52
Referências	52
CONCLUSÕES	56

A vida muda na proporção de sua coragem!

Desconhecido

Resumo

Os lagos da região amazônica são influenciados pela dinâmica sazonal dos grandes rios. O aumento no nível da água dos rios, e, conseqüentemente dos lagos, leva em geral à estratificação dos lagos, que associada com as condições anóxicas, resulta em importantes processos que controlam a dinâmica natural do mercúrio (Hg). O mercúrio é transferido ao longo da cadeia alimentar aquática, tendendo a aumentar progressivamente o percentual de suas formas orgânicas em detrimento das inorgânicas. Este estudo objetivou investigar a influência da sazonalidade e espacialidade nas concentrações de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio (MeHg) na água e no plâncton de um lago de várzea da Amazônia Central. As amostras de água e de plâncton foram coletadas em diferentes áreas do lago durante distintos períodos hidrológicos: Novembro de 2013 (seca), Fevereiro de 2014 (Enchente), Maio de 2014 (cheia) e Novembro de 2014 (seca). Parâmetros limnológicas foram mensurados nos mesmos pontos das demais amostragens. As análises de MeHg nas amostras de água não filtradas e plâncton seguiram o protocolo EPA 1630, e o analito foi quantificado com o uso de um CVAFS (MERX). O HgT na água não filtrada foi determinado seguindo o protocolo EPA 1631 e sua determinação foi feita através de um CVAFS. As concentrações de MeHg na água variou entre 0,07 e 0,17 ng L⁻¹. As concentrações de MeHg na água foram maiores no hipolímnio hipóxico quando comparadas às observadas no epilímnio. Um aumento gradual de MeHg foi observado ao longo das diferentes profundidades no período de cheia no local mais distante do rio. No período de seca, quando não houve estratificação (lago pouco profundo – em média 3 m – e o rio não estava conectado ao lago), as concentrações de MeHg nas diferentes profundidades de coleta foram mais homogêneas. As concentrações de MeHg foram mais elevadas no zooplâncton do que no fitoplâncton, e correlacionaram negativamente com os valores de biomassa ($r = -0,541$; $p = 0,009$). As concentrações de HgT na superfície da água apresentaram valores médios de $5,2 \pm 1,5$ ng L⁻¹ na enchente; $4,3 \pm 0,2$ ng L⁻¹ durante a cheia e $2,2 \pm 1,6$ ng L⁻¹ seca. O HgT parece estar fortemente associado ao material particulado em suspensão, já que foram relatados maiores concentrações de HgT naqueles ambientes onde havia maior quantidade de material suspenso, além da influência do pulso de inundação no período de cheia que carrega quantidades de mercúrio associado ao material particulado. As concentrações de MeHg no lago Janauacá foram influenciadas pela sazonalidade e pela variáveis ambientais oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e carbono orgânico dissolvido. As concentrações de MeHg no plâncton variaram ao longo dos diferentes períodos hidrológicos estudados e parecem ter sido influenciadas pela biodiluição deste composto.

Palavras chaves: Metilação, mercúrio orgânico, condições limnológicas, estratificação, rio Solimões

Abstract

Spatio-temporal dynamics of mercury in water and plankton in a central Amazon floodplain lake, Amazonas, Brazil

Floodplain lakes in the Amazon region are influenced by the seasonal dynamics of their associated major rivers. The increase in the water levels of rivers and lakes during seasonal floods results in thermal stratification and hypolimnetic anoxia which have a strong influence on natural mercury dynamics. The organic forms of mercury tend to accumulate under anoxic conditions and are preferentially transferred along the aquatic food chain. The objective of this study was to investigate the influence of the seasonal flood pulse on the dynamics of total Mercury (THg) and methyl Mercury (MeHg) in the water and MeHg in the plankton of a central Amazon floodplain lake. Water and plankton samples were collected in the lake, the river and the connecting channel during four hydrological periods: November 2013 (low water), February 2014 (rising water), May 2014 (high water) and November 2014 (low water). Relevant limnological parameters were measured at the same sampling points and times. MeHg in unfiltered water samples and plankton was determined by CVAFS, following EPA protocol 1630. THg in unfiltered water samples was determined by CVAFS, following EPA protocol 1631. MeHg concentrations in water varied between 0,07 and 0,17 ng L⁻¹ and were higher in the anoxic hypolimnion than in surface waters. At high water, hypolimnetic MeHg levels increased with distance from the river. At low water, the lake was more isolated from the river and shallower (mean depth of 3m). MeHg was homogeneous with depth, indicating frequent vertical mixing. MeHg levels were higher in zooplankton than in phytoplankton and were negatively correlated with biomass ($r = -0,541$; $p = 0,009$). Average surface concentrations of THg during rising water, high water and low water were $5,2 \pm 1,5$ ng L⁻¹; $4,3 \pm 0,2$ ng L⁻¹ and $2,2 \pm 1,6$ ng L⁻¹, respectively. THg was strongly associated with suspended sediments (SS) attaining its highest concentrations in environments with high levels of SS and during high water when large volumes of sediment were carried from the river to the lake. MeHg concentrations were influenced by seasonal variations in dissolved oxygen, conductivity and dissolved organic carbon. The MeHg levels in plankton varied seasonally in response to changes in dissolved MeHg and bio-dilution.

Keywords: Methylation, mercury-organic, conditions limnological, stratification, Solimões river

Lista de Tabela

CAPÍTULO 1

Tabela 1: Principais habitats alagáveis presentes na bacia do lago Janauacá durante o período de cheia e seca. Dados gerados a partir da classificação de imagens de radar banda L do satélite JERS-1 (Hess et al., 2003).....	33
Tabela 3: Valores dos parâmetros limnológicos mensurados no canal do lago Janauacá e no rio Solimões na água superficial. Não foi realizado amostragem no PtAm6 durante o período de enchente.	38
Tabela 3: Biomassa (mg.L^{-1}) do fitoplâncton e zooplâncton nos pontos de amostragem no lago Janauacá.	43

Lista de Figuras

INTRODUÇÃO

Figura 1: Influência espacial e sazonal na dinâmica de mercúrio em ecossistemas aquáticos. A: Período de cheia; B: Período de seca. 19

Figura 2: Localização da área de estudo durante a estação de cheia. Imagem de radar banda L do satélite JERS-1 (Hess et al., 2003). 20

CAPÍTULO 1

Figura 1: Pontos de amostragem de água e plâncton no lago Janauacá e no rio Solimões, e a localização geográfica da área de estudo na América do Sul e no Brasil. P=pontos de amostragem. 32

Figura 2: Cota do rio Solimões ao longo do período de amostragem (linha pontilhada) (Fonte: CPRM). As barras em cinza indicam os períodos de amostragem. 34

Figura 3: Variação sazonal dos parâmetros limnológicos no perfil vertical da água em três pontos de amostragem (PtAm1, PtAm 2, PtAm 3) localizadas no lago Janauacá, Amazonas. Detalhes da localização dos pontos de amostragem encontram-se na figura 1. 38

Figura 4: Correlação parcial entre as concentrações de MeHg e variáveis limnológicas mensuradas em distintos pontos de amostragem no lago Janauacá durante a enchente/2014 (Regressão Múltipla: $F = 5,86$; $r^2 = -0,455$; $p = 0,022$; $n = 17$) (*significativo). 39

Figura 5: Correlação Parcial entre as concentrações de MeHg e variáveis limnológicas mensuradas em distintos pontos de amostragem no lago Janauacá durante o período de cheia/2014 (Regressão Múltipla: $F = 7,17$; $r^2 = 0,489$; $p = 0,006$; $n = 17$) (*significativo). 40

Figura 6: Correlação Parcial entre as concentrações de MeHg e as variáveis limnológicas mensuradas em distintos pontos de amostragem no lago Janauacá durante o período de seca/2014 (Regressão Múltipla: $F = 24,34$; $r^2 = 0,752$; $p < 0,000$; $n = 19$). 40

Figura 7: Concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), HgT, MeHg e porcentagem das concentrações de MeHg sobre o HgT na superfície da água nos respectivos pontos de amostragem. PtAm=pontos de amostragem. 41

Figura 8: Concentrações de metilmercúrio ([MeHg]) no plâncton, em diferentes pontos de amostragem (PtAm1 ao PtAm 6) durante quatro períodos de amostragem (duas campanhas realizadas na seca, enchente e cheia). 42

Figura 9: Teste t pareado Wilcoxon ($t = 20,00$; $p < 0,000^*$) das concentrações de metilmercúrio no fitoplâncton e zooplâncton. (*significativo).....	43
Figura 10: Regressão Múltipla: r^2 : 0.294. (A) Relação das concentrações de MeHg no fitoplâncton ($\text{Log}_{10} \mu\text{g.kg}^{-1}$) com as concentrações de MeHg na água ($\text{Log}_{10} \text{ng L}^{-1}$); (B) Relação negativa das concentrações de MeHg no zooplâncton ($\text{Log}_{10} \mu\text{g.kg}^{-1}$) com a biomassa de fitoplâncton ($\text{Log}_{10} \text{mg.L}^{-1}$). *significativo.....	44
Figura 11: Regressão Múltipla: r^2 : 0.550. (A) Relação positiva das concentrações de MeHg no fitoplâncton ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) com as concentrações de MeHg no zooplâncton ($\mu\text{g.kg}^{-1}$); (B) Relação positiva das concentrações de MeHg no zooplâncton ($\text{Log}_{10} \mu\text{g.kg}^{-1}$) com a biomassa de fitoplâncton ($\text{Log}_{10} \text{mg.L}^{-1}$). *significativo.....	45
Figura 12: Relação das concentrações de MeHg no fitoplâncton ($\text{Log}_{10} \mu\text{g.kg}^{-1}$) com a biomassa de zooplâncton ($\text{Log}_{10} \text{mg.L}^{-1}$).....	50

INTRODUÇÃO

A bacia amazônica contém um complexo sistema de ambientes lacustres e lóticos, interligados e temporalmente variáveis (Melack e Forsberg, 2001). A porção central da bacia Amazônica apresenta cerca de 8.000 lagos, que em conjunto possuem um volume de água comparável aos milhares de lagos continentais formados por degelo em maiores latitudes (Melack, 1984).

A flutuação no nível do rio Solimões entre os períodos de seca e cheia na Amazônia Central é de cerca de 10 m (Junk, 2004). Essas flutuações sazonais no nível das águas, interagindo com a variação topográfica da várzea, produzem um complexo mosaico paisagístico que inclui: as florestas alagáveis, as macrófitas flutuantes e as águas abertas. Desta forma, a subida e a descida das águas atuam como agentes reguladores e transformadores de variáveis ambientais (pH, carbono orgânico, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, etc.) e dos ciclos biogeoquímicos na planície alagável, mantendo dessa forma sua fertilidade e produtividade para sustentar a biodiversidade encontrada nessa bacia (; Junk *et al.*, 1989; Melack e Fisher, 1990).

O estudo sobre a dinâmica de diversos ciclos biogeoquímicos ainda é pouco abordado e compreendido na região. Dentre esses ciclos, o do mercúrio vem sendo alvo de pesquisas e discussões devido às intensas explorações e ao uso indiscriminado deste metal nos garimpos de ouro nas décadas de 80 e 90. Porém, há evidência de que a maior parte do mercúrio presente na região Amazônica é de origem natural. Roulet *et al.* (1998b; 1999a) encontraram altas concentrações de mercúrio em solos de terra firme na bacia do rio Tapajós e concluíram que essa era a principal fonte de mercúrio para o sistema fluvial. Roulet *et al.* (1998a) estimaram que somente 3% do mercúrio presente nos solos amazônicos seria derivado do garimpo de ouro e que a maior parte é de origem natural. Estes autores identificaram a podzolização, os incêndios florestais e a erosão em áreas desmatadas como importantes mecanismos de liberação de mercúrio dos solos para os ecossistemas atmosférico e aquático.

A produção e bioacumulação de metilmercúrio (MeHg) não dependem somente da abundância de mercúrio inorgânico no meio aquático, mas também de um conjunto complexo de variáveis ambientais como pH, concentração de carbono orgânico dissolvido, cloretos,

oxigênio dissolvido, nitrogênio, clorofila, ácidos húmicos, fúlvicos e temperatura (Schindler *et al.*, 1995; Stepanova e Komov 1996; Inza *et al.*, 1998; Matthiessen, 1998; Rocha *et al.*, 2000; Nascimento *et al.*, 2006).

Vários trabalhos conduzidos em lagos de regiões temperadas buscaram entender como ocorre a distribuição e o fluxo do mercúrio na coluna da água. Watras *et al.* (1995a) ressaltam que as concentrações mais altas de MeHg ocorreram durante o verão na região hipolimnética de lagos localizados ao norte de Wisconsin-EUA, porém pouco se conhece sobre as fontes responsáveis por esse aumento. As possíveis fontes podem incluir a difusão do MeHg do sedimento e produção do MeHg diretamente na região hipolimnética da coluna da água (Watras *et al.*, 1995a). Eckley e Hintelmann (2005) observaram no Canadá que todos os lagos estudados apresentaram altas concentrações de MeHg no hipolímnio, e que em média, as concentrações de MeHg no hipolímnio destes lagos foram 50% mais elevadas no verão entre os meses de Julho e Setembro, enquanto que no epilímnio as concentrações permaneceram relativamente constantes ao longo do ano.

Em lagos da Amazônia, a estratificação da coluna d'água ocorre ao longo de quase todo o ano, diferindo das regiões temperadas, onde a maioria dos lagos estratifica no verão e é coberta por gelo durante uma parte grande do ano sem formar estratificação significativa (Melack e Fisher, 1990). Na Amazônia, a desestratificação nos lagos ocorre quase diariamente, mas a mistura vertical só alcança o fundo quando os lagos são rasos, o que ocorre no período de seca (Melack, 1984; Tundisi, 2008). Durante o período de cheia os lagos de planície são mais profundos e, em geral, desenvolvem um hipolímnio estável, desestratificando apenas raramente durante eventos de friagem (Melack e Fisher, 1990).

Compreender a influência do pulso de inundação sobre a dinâmica do mercúrio em lagos de várzea da Amazônia é fundamental para entender os processos que regulam a dinâmica de mercúrio nesse tipo de ambiente. Além da influência do pulso de inundação sobre o nível da água dos lagos e, conseqüentemente, sobre o padrão de estratificação dos lagos, o pulso pode ainda influenciar na carga de material erodido/lixiado das margens para a água dos lagos. Em lagos da Amazônia, aqueles associados ao sistema do rio Negro, Peleja (2002) encontrou relação semelhante das variações das concentrações de mercúrio,

aparentemente associada ao material particulado derivado da erosão resultante principalmente das áreas de bordas desmatadas.

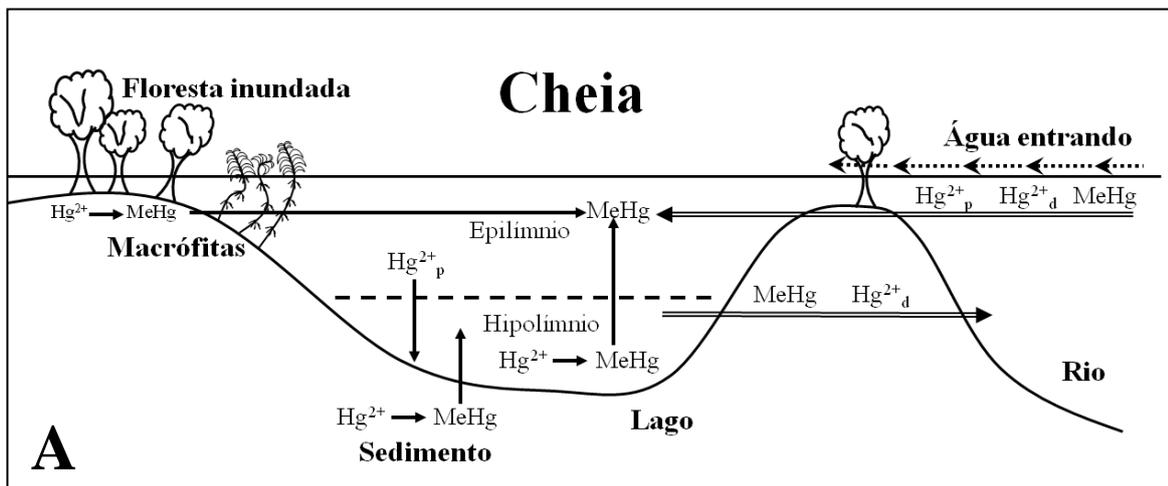
Em um lago de várzea localizado a margem direita do rio Madeira as concentrações de mercúrio no plâncton foram atribuídas à inundação da vegetação marginal (igapó) durante os períodos de chuva, onde ocorreu no lago a entrada de mercúrio associado às partículas de solo por meio do processo de lixiviação, bem como a resuspensão do mercúrio adsorvido no sedimento de fundo, disponibilizando este metal para a comunidade planctônica (Nascimento *et al.*, 2006). Roulet *et al.* (2000a) ressaltam que a erosão dos solos das margens desmatadas contribui com a entrada de material particulado rico em mercúrio para os lagos. No lago Enseada, localizado na bacia do rio Tapajós as taxas de metilação no sedimento, solo e água foram claramente influenciadas pela floresta inundada e zonas de macrófitas aquáticas que são importantes sítios de metilação e influenciaram na bioacumulação e produção de MeHg (Guimarães *et al.*, 2000).

Maia *et al.* (2009) destacaram a importância da hidrologia e dinâmica de sedimento do rio Amazonas e seus principais tributários (rio Solimões, Madeira e Negro) na troca de mercúrio que existe entre o rio Amazonas e os lagos de várzea, onde essa troca é justificada principalmente devido ao transporte de mercúrio associado ao material particulado em suspensão. Os autores destacam que na coluna da água ocorre uma entrada significativa de mercúrio na fase particulada (T-PHg) oriundo dos sedimentos da parte inferior na coluna da água, observado principalmente durante os meses de outubro– novembro (seca) onde ocorre a resuspensão dos sedimentos do fundo pelo vento.

Bisinoti (2005) em estudo sobre a dinâmica biogeoquímica do MeHg na bacia do rio Negro observou que durante o período de cheia ocorre um aporte significativo de matéria orgânica lábil nos rios e lagos, que ao ser fotodegradada gera espécies transientes como radicais hidroxilas capazes de oxidar o MeHg mantendo as águas ricas em Hg^{2+} . Por sua vez, no período de vazante, a medida que a matéria orgânica vai se tornando recalcitrante na coluna d'água, e portanto esgotando sua capacidade fotodegradativa, a diminuição das concentração das espécies transientes permite a saturação destas águas com Hg^{2+} . A autora conclui então que a quantidade de MeHg presente nas águas da bacia do rio Negro é

dependente do balanço entre sua degradação pela radiação solar e espécies transientes produzidas na água e sua produção pela matéria orgânica lábil.

O mecanismo foto-redox de controle das emissões gasosas de mercúrio na interface desempenha um papel fundamental na disponibilização de mercúrio para a cadeia alimentar. Nas águas pretas da bacia do rio Negro o tempo de residência do mercúrio na coluna d'água é prolongado, o que resulta no acúmulo do metal nessas águas, aumentando a possibilidade de que o mercúrio sofra reações que tenham por fim a sua disponibilização e biomagnificação, atingindo altos valores em níveis trófico superiores (Fadini, 1999). As principais reações que ocorrem no ciclo do mercúrio em lagos de várzea são influenciadas pelo pulso de inundação e os diferentes habitats que surgem nas diferentes fases do ciclo hidrométrico (Figura 1). No compartimento atmosfera a espécie dominante é o Hg^0 , enquanto que nos compartimentos água e sedimento Hg^{2+} é a mais abundante. Durante o período de cheia ocorre a entrada de Hg^{2+}_p (Hg particulado) e Hg^{2+}_d (Hg dissolvido), o Hg^{2+}_p é então depositado no fundo do lago, as zonas de macrófitas e floresta alagadas tornam-se excelentes locais favoráveis à metilação. No período de seca ocorre a resuspensão do Hg^{2+}_p depositado no fundo do lago e parte do MeHg produzido é lançado para o rio e outra parte fica disponível na coluna d'água (Roulet *et al.*, 1998. Bisinoti, 2005; Kasper *et al.*, 2014).



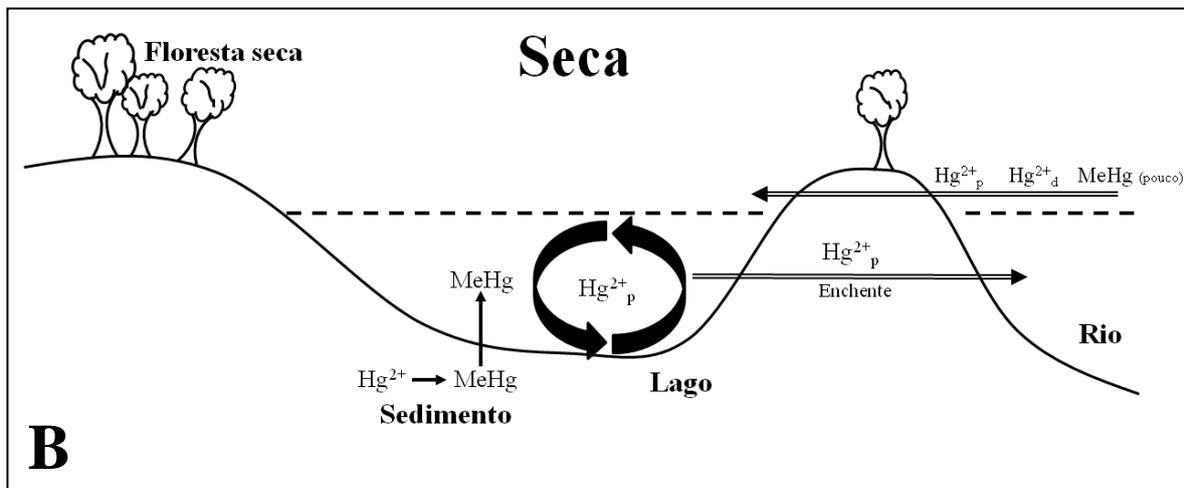


Figura 1: Influência espacial e sazonal na dinâmica de mercúrio em ecossistemas aquáticos. **A:** Período de cheia; **B:** Período de seca.

Os rios podem agir como barragens durante o período de cheia, impedindo a saída de água dos lagos. Ao mesmo tempo, os rios podem ainda contribuir com a entrada de água nestes sistemas. Em geral no período da enchente, a várzea recebe uma grande quantidade de água fluvial o que resulta no aumento da área superficial e profundidade dos lagos e a troca de água e materiais entre lagos e rios. Na época da vazante, os lagos ficam isolados dos rios ou drenam para os rios e a área superficial e a profundidade diminuem significativamente. Essas mudanças em morfologia e conectividade podem ter grande influência sobre o balanço e dinâmica de mercúrio nos lagos de várzea, porém pouco se sabe como de fato essa influência ocorre (Almeida *et al.*, 2014).

Esse trabalho visa compreender a influência das complexas interações entre componentes bióticos e abióticos no ciclo biogeoquímico de mercúrio no ambiente de água aberto do lago Janauacá, localizado na planície fluvial do rio Solimões (Figura 2). Especificamente, se investigou como a dinâmica de mercúrio neste ambiente é influenciada pelas flutuações no nível d'água que marcam as diferentes estações ao longo do ano na região amazônica. Para isso, o estudo avaliou a variação sazonal nas concentrações do mercúrio total (HgT) e do MeHg na coluna d'água e do MeHg no plâncton.

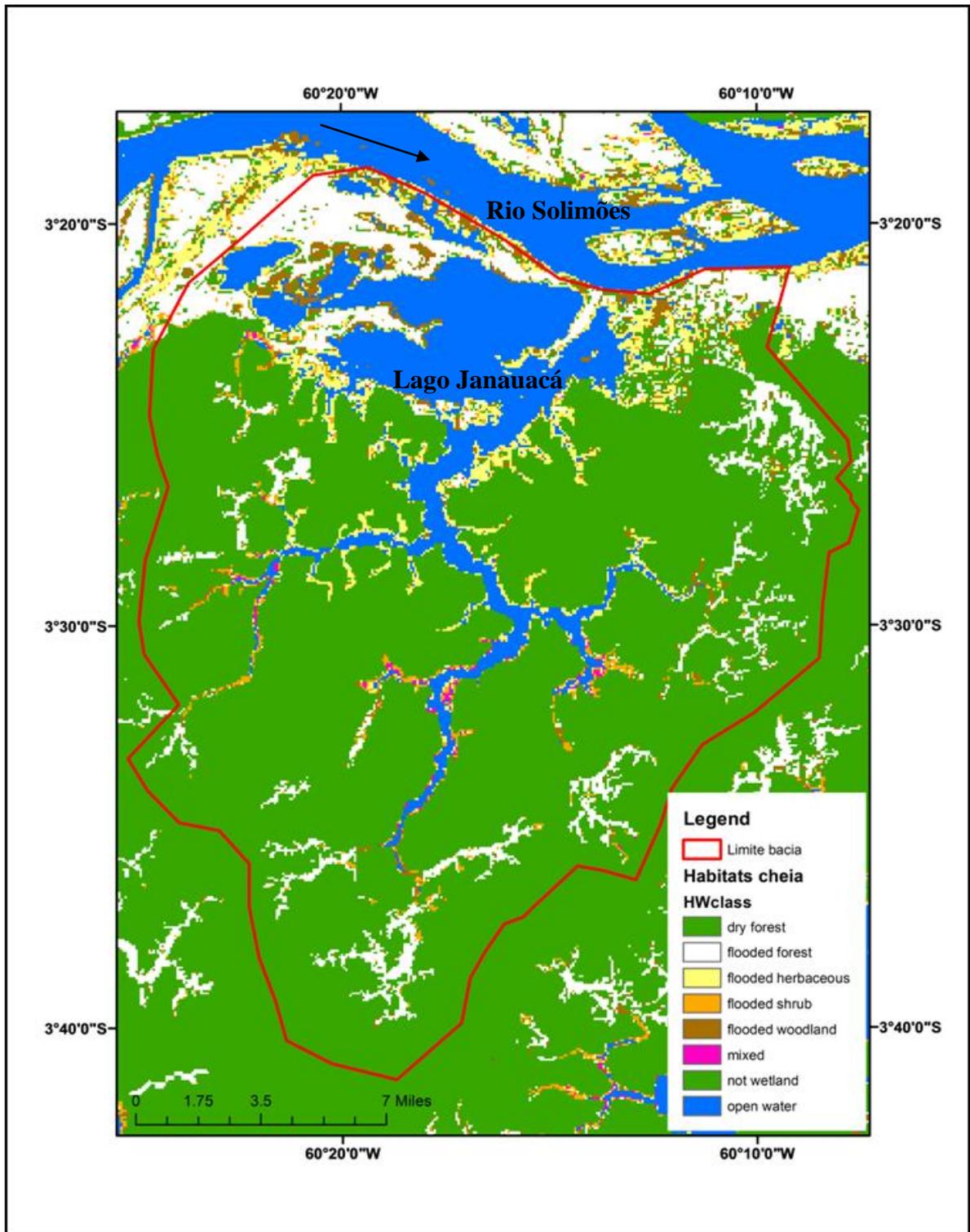


Figura 2: Localização da área de estudo durante a estação de cheia. Imagem de radar banda L do satélite JERS-1 (Hess et al., 2003).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Investigar a dinâmica de mercúrio na água e no plâncton do lago Janauacá, um lago de várzea localizado na planície do rio Solimões, na Amazônia Central.

Objetivos Específicos

- i) Investigar as variações espaciais e temporais nas concentrações de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio (MeHg) nas águas do lago Janauacá.
- ii) Avaliar a influência dos parâmetros físico-químicos: temperatura, transparência, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e carbono orgânico dissolvido sobre as concentrações metilmercúrio na água.
- iii) Investigar a variação temporal e espacial nas concentrações de metilmercúrio no plâncton do lago Janauacá.
- iv) avaliar a influência da biomassa planctônica e das concentrações de metilmercúrio na água sobre as concentrações de metilmercúrio no plâncton.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, R.; Bernardi, J.V.E.; Oliveira, R.C.O.; Carvalho, D.P.; Manzatto, A.G.; Luiz Drude de Lacerda; Bastos, W.R. Flood pulse and spatial dynamics of mercury in sediments in Puruzinho lake, Brazilian Amazon. *Acta Amaz.*, 2014: 99–106.

Bi Chun, J.; Chen Z.L.; Shen J.; Sun, W.W. 2012. Variations of mercury distribution in the water column during the course of a tidal cycle in the Yangtze Estuarine intertidal zone, China. *Science China Chemistry*, 55: 2224–2232.

Bisinoti, M.C. 2005. *Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na bacia do rio Negro, Amazônia*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. 184pp.

Eckley, C.S.; Hintelmann, H. 2005. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. *Science of the Total Environment*, 368:111–125.

Fadini, P.S. 1999. *Comportamento biogeoquímico do mercúrio na bacia do rio Negro*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

Guimarães, J.R.D.; Roulet, R.; Lucotte, M.; Mergler, D. 2000. Mercury methylation along a lake-forest transect in the Tapajós river floodplain, Brazilian Amazon: seasonal and vertical variations. *The Science of the Total Environment*, 261: 91–98.

Inza, B.; Ribeyre, F.; Boudou, A. 1998. Dynamics of cadmium and mercury compounds (inorganic mercury or methylmercury): uptake and depuration in *Corbicula fluminea*. Effects of temperature and pH. *Aquatic Toxicology*, 43: 273–285.

Junk, W.J. & Wantzen, K.M., 2004. The flood pulse concept: New aspects, approaches and applications - an update, Second International Symposium on the Management of Large Rivers for Fisheries. Food and Agriculture Organization and Mekong River Commission, FAO Regional Office for Asia and the Pacific, Phnom Penh, Cambodia, pp. 117–149.

Junk, W.J; Bayley, P.B; Sparks, R.E. 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.* 106: 110–127.

Maia, P.D.; Maurice, L.; Tessier, E.; Amouroux, D.; Cossa, D.; Perez, M.; Moreira-Turcq, P.; Rheault, I. 2009. Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes. *Science of the Total Environment*, 407: 6073–6084.

Matthiessen. 1998. Reduction of divalent mercury by humic substances – Kinetic and quantitative aspects. *The Science of the Total Environment*, 213: 177–183.

Melack, J.M. 1984. Amazon floodplain lakes: shape, fetch, and stratification. *Verh Int Verein Limnol*, 22: 1278–1282.

Melack, J.M & B. Forsberg. 2001. Biogeochemistry of Amazon floodplain lakes and associated wetlands, in *Biogeochemistry of the Amazon Basin and its role in a changing world*, edited by M.E McClain, R.L Victoria e J.E Richey, Oxyford Uni. Press, New York. pp. 235–276.

Melack, J.M.; Fisher, T.R. 1990. Comparative limnology of tropical floodplain lakes with an emphasis on the Central Amazon. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 3: 1–48.

Melack, J.M.; Fisher, T.R.1990. Comparative limnology of tropical floodplain lakes with an emphasis on the Central Amazon. *Acta Limnologica Brasiliensia*,3: 1–48.

Nascimento, E.L.; Gomes, J.P.O.; Almeida, R.; Bastos, W.R.; Bernardi, J.V.E.; Miyai, R.K. 2006. Mercúrio no Plâncton de um Lago Natural Amazônico, Lago Puruzinho (Brasil). *J. Braz. Soc. Ecotoxicologia*,3: 1–6.

Peleja, J.R.P. 2002. Os fatores que influem no nível de mercúrio (Hg) na água e no plâncton de lagos associados aos rios Tapajós e Negro. *Dissertação de Mestrado*, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Fundação Universidade do Amazonas, Manaus, Amazonas. 112pp.

Rocha, J.C.; Junior, E.S.; Zara, A.H.R.; Santos, A.; Burba, P. 2000. Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – A possible process of the mercury cycle in Brazil. *Talanta*, 53: 551–559.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Courcelles, M.; Guimarães J.R.D.; Mergler, D.; Amorim, M. 2000a. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the Central Amazon. *Chemical Geology*, 165 :243–266.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Rheault, I.; Tran, S.; Goch, Y.G.F.; Farella, N.; Vale, R.S.; Passos, C.J.S.; Silva, E.J.; Mergler, D.; Amorim, M. 1998. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of the Total Environment*, 213: 203–211.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Rheault, I.; Tran, S.; Goch, Y.G.F.; Farella, N.; Vale, R.S.; Passos, C.J.S.; Silva, E.J.; Mergler, D.; Amorim, M. 1998a. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of the Total Environment*, 213: 203–211.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Farella, N.; Serique, G.; Coelho, H.; Passos, C.J.P.; Silva, E.D.; Andrade, P.S.; Mergler, D.; Guimarães, J.R.D.; Amorim, M. 1999a. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 112: 3–4.

Santos, G.M.; Ferreira, E.J.G. 1999. Peixes da Bacia Amazônica, p. 345–373. *In*: R.H. LOWE-MCCONNELL. *Estudos Ecológicos de Comunidades de Peixes Tropicais*. Edusp, São Paulo. 535 p.

Schindler, D.W.; Kidd, K.A.; Muir, D.C.G.; Locckhart, W.L. 1995. The effects of ecosystem characteristics on contaminant distribution in northern freshwater lakes. *Sci Total Environ*, 161: 1–17.

Stepanova, I.K.; Komov, V.T. 1996. Mercury in Abiotic and Biotic Components of Lakes of Northwestern Russia. *Russian Journal of ecology*, 27: 188–192.

Tundisi, J.G.; Tundisi, T.M. 2008. *Limnologia*. Oficina de textos, São Paulo, 632 p.

Wang, S.; Zhang, M.; Li, B.; Xing, D.; Wang, X.; Wei, C.J. Y. 2012. Comparison of mercury speciation and distribution in the water column and sediments between the algal type zone and the macrophytic type zone in a hypereutrophic lake (Dianchi Lake) in Southwestern China. *Science of the Total Environment*, 55: 204–213.

Watras, C.J.; Morrison, K.A.; Host, J.S.; Bloom, N. 1995a. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of northern Wisconsin lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 140: 556–65.

Capítulo 1

Brendson C. Brito, Bruce R. Forsberg, Daniele Kasper, Moema R. R. de Vasconcelos, Otávio P. de Souza, Fábio A.G. Cunha, João H.F. Amaral e Wanderley R. Bastos. **Variação sazonal de mercúrio total e metilmercúrio na coluna d'água e no plâncton de um lago de várzea da Amazônia Central.** Manuscrito em preparação para *Science of Total Environment*.

Variação sazonal de mercúrio total e metilmercúrio na coluna d'água e no plâncton de um lago de várzea da Amazônia Central

Brendson C. Brito^{a*}, Bruce R. Forsberg^a, Daniele Kasper^a, Moema R. R. de Vasconcelos^a, Otávio P. de Souza^a, Fábio A.G. Cunha^a, João H.F. Amaral^a and Wanderley R. Bastos^b

^aLaboratório de Ecossistemas Aquáticos, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Av. Ephigênio Salles, 2239, Manaus, AM, 69060-020, Brazil

^bLaboratório de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer, Universidade Federal de Rondônia, BR 364 km 9,6 sentido Acre, Porto Velho, RO, 76815-800, Brazil

*Corresponding author: brendsoncb@gmail.com; Phone/Fax +55 92 3643 1904 Laboratório de Ecossistemas Aquáticos, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Av. Ephigênio Salles, 2239, Manaus, AM, 69060-020, Brazil

Resumo:

Na fase de enchente, os lagos de várzea recebem grande volumes de água dos rios Amazônicos. Durante este pulso fluvial as características químicas e morfométricas dos lagos podem variar muito, influenciando fortemente o padrão de estratificação e a dinâmica de mercúrio nestes sistemas. O objetivo do presente estudo foi investigar a influência do pulso fluvial sobre a dinâmica de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio (MeHg) na coluna de água e de MeHg no plâncton no ambiente de água aberta do lago Janauacá, um lago da várzea do rio Solimões na Amazônia Central. Para isto, amostras de água e de plâncton foram coletadas no lago durante 3 períodos hidrológicos distintos : seca, enchente e cheia. Os níveis de MeHg nas amostras de água (não filtradas) e plâncton foram estimados por CVAFS, seguindo o protocolo 1639 do USEPA. O HgT na água foi determinado por CVAFS, seguindo o protocolo 1631 do USEPA. O lago permaneceu estratificado nos períodos de enchente e cheia, com condições de hipoxia em profundidades <7 m. A temperatura e o pH diminuíram com a profundidade e a condutividade elétrica aumentou. Durante estes períodos, as concentrações de MeHg no hipolímnio (média 0,494 ng L⁻¹) foram mais altas que no epilímnio (média de 0,157 ng L⁻¹). A estratificação e consequente concentração de MeHg no fundo foram mais marcantes nos locais mais distantes do rio, indicando uma menor influencia do rio Solimões. Na seca o lago estava mais isolado do rio e não houve diferença entre os três pontos de amostragem. Também não houve evidencia de estratificação na coluna d'água, devido à baixa profundidade (média de 3 m) que promovia a uma mistura vertical da coluna. A média de MeHg encontrada foi mais alta no período de cheia (0,17±0,03 ng L⁻¹) do que aquela observada na enchente (0,07±0,03 ng L⁻¹) e no período seca (0,07±0,06 ng L⁻¹). Durante o período de enchente e cheia o COD se correlacionou positivamente com as concentrações de MeHg. No período de seca condutividade elétrica e oxigênio dissolvido mantiveram relação negativa significativa. As concentrações de HgT na superfície da água apresentaram valores médios de 5,2±1,5 ng L⁻¹ na enchente; 4,3±0,264 ng L⁻¹ durante a cheia e 2,2±1,6 ng L⁻¹ na seca. Foi encontrada relação negativa entre as concentrações de MeHg no fitoplâncton com a biomassa (r= -0,541; p=0,009). As concentrações de MeHg na água e no plâncton variaram durante o pulso de inundação no lago Janauacá em função de variações dos parâmetros físicos, químicos, biológicos, do padrão de estratificação e da distância do rio. As maiores concentrações de MeHg na água do lago foram encontradas durante a cheia, quando a estratificação foi mais marcante, especialmente no local mais distante do rio Solimões, o que resultou em condições hipóxicas no hipolímnio e maiores concentrações de MeHg do que aquelas observadas no epilímnio. O HgT parece estar fortemente associado ao material particulado em suspensão, que é carregado durante o período de cheia para o ambiente aquático. As concentrações de MeHg no plâncton variaram ao longo dos diferentes períodos hidrológicos estudados e parecem ter sido influenciadas pela biodiluição deste composto.

Palavras chaves: Metilação, mercúrio orgânico, condições limnológicas, estratificação, rio Solimões

Introdução

A presença do mercúrio (Hg) na região amazônica é atribuída frequentemente à sua intensa utilização na exploração do ouro, especialmente durante a década de 80. Porém, alguns estudos têm apontado os solos da Amazônia como sendo o maior reservatório de mercúrio na região e têm demonstrado que este mercúrio é predominantemente (até 97%) de origem natural (Fadini e Jardim, 2001; Roulet e Lucotte, 1998a; Roulet et al., 1998b; Zeidemann 1998). Portanto, apesar de uma grande parte dos esforços científicos ter foco no mercúrio de origem antrópica, é de extrema relevância compreender também o ciclo natural do mercúrio na região.

Na Amazônia Central, o rio Amazonas/Solimões é caracterizado por uma flutuação no nível da água de cerca de 10 m entre os períodos de seca e cheia (Junk e Sparks, 1989). Essa variação hídrica sazonal interagindo com a variação topográfica da planície fluvial produz um complexo mosaico de ambientes lacustres, que inclui: florestas alagáveis, macrófitas flutuantes e águas abertas. Este pulso de inundação atua como agente regulador e transformador de variáveis ambientais (pH, carbono orgânico, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, etc) e da dinâmica de ciclos biogeoquímicos, dentre eles o do mercúrio (Melack, 1984; Melack e Fisher, 1990; Guimarães et al., 2000), além de influenciar no padrão de estratificação dos lagos (Junk *et al*, 1989; Melack e Fisher, 1990).

A estratificação térmica da coluna d'água pode resultar em baixas concentrações de oxigênio dissolvido (hipoxia), especialmente na região do hipolímnio. Estas condições hipóxicas, por sua vez, são propícias à metilação do mercúrio, resultando em um padrão estratificado de concentração de metilmercúrio (MeHg) ao longo da coluna d'água frequentemente citado na literatura (Brigham et al., 2009; Eckley e Hintelmann, 2005; Kasper et al., 2014; Watras et al., 1995b). No reservatório de Balbina, localizado no Amazonas, Kasper et al. (2014) observaram que nos períodos que o reservatório estava estratificado, havia menores concentrações de oxigênio dissolvido e maiores concentrações de MeHg na água ($0,33 \text{ ng L}^{-1}$) no hipolímnio (abaixo de 15 m de profundidade) quando comparado com o epilímnio (oxigenado e com concentrações de MeHg $<0,02 \text{ ng L}^{-1}$).

Peleja (2002) ressalta que os lagos da Amazônia, principalmente aqueles associados ao rio Negro apresentam características ácidas (pH: 4,7), apresentam as maiores concentrações de mercúrio total (HgT) na água. Estas altas concentrações podem estar associadas à metilação do mercúrio em função dos baixos valores de pH e alta concentração de carbono orgânico nos lagos mais profundos, o que resulta no aumento do tempo de residência do mercúrio dissolvido na coluna d'água, acrescentando assim, a exposição dos microorganismos planctônicos à esta forma biodisponível, o que desencadeia processo de incorporação ao longo da cadeia trófica aquática.

Entender a entrada do mercúrio no meio aquático, e sua metilação, oferece suporte para discussões acerca da sua bioacumulação pela biota aquática. A comunidade planctônica, que ocupa os primeiros elos da cadeia trófica aquática, desempenha papel chave nos processos de bioconcentração e biomagnificação do mercúrio. O fitoplâncton se contamina através da adsorção e absorção de espécies de mercúrio dissolvidas na água (Fisher e Hook, 2002). O zooplâncton incorpora o mercúrio principalmente através da ingestão de alimento contaminado (fitoplâncton e material particulado em suspensão) e, em uma menor proporção, a partir da adsorção do mercúrio presente na água (Fisher e Hook, 2002). Conhecer a densidade e/ou biomassa do plâncton no ecossistema estudado é de fundamental importância para o entendimento das suas concentrações de mercúrio porque há uma significativa redução da contaminação com o aumento de biomassa (Pickhardt et al., 2005). Acredita-se que o principal mecanismo envolvido nesta redução seja a biodiluição do mercúrio (Chen e Folt, 2005). Portanto, a contaminação do ecossistema circundante (água) e a biomassa e/ou densidade do plâncton são dois fatores-chave para o entendimento das concentrações de mercúrio no plâncton e, conseqüentemente, em toda a teia trófica do ecossistema. A concentração de mercúrio na água de ecossistemas amazônicos varia ao longo do ciclo sazonal devido, especialmente, ao pulso de inundação (Kasper et al., 2014). Além disso, a biomassa planctônica também varia ao longo do ano nestes sistemas devido principalmente a variações na disponibilidade de nutrientes e luz (Watras e Bloom, 1992). Portanto, o balanço do mercúrio na água e no plâncton de sistemas aquáticos amazônicos pode ser muito dinâmica.

Em lagos de várzea da região Amazônica, onde vastas áreas de florestas são inundadas em decorrência do pulso de inundação, Roulet et al. (2000a) ressaltam que a erosão natural

dos solos nas margens contribui com a entrada de material particulado rico em mercúrio inorgânico para os lagos. Com a subida do nível da água dos lagos são gerados ambientes propícios a metilação do mercúrio como: zonas de macrófitas aquáticas, florestas alagadas e estratificação da coluna com hipolímnio hipóxico, que favorecem o processo de metilação e consequente bioacumulação de mercúrio na cadeia alimentar aquática (Guimarães et al., 2000).

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar a influência do pulso de inundação sazonal sobre as concentrações de HgT e MeHg na coluna d'água e de MeHg no plâncton em diferentes áreas de água aberta do lago Janauacá, um lago de várzea do rio Solimões, Amazônia Central.

Materiais e Métodos

Área de estudo

A área de estudo está localizada na planície de inundação da Amazônia Central. O lago Janauacá tem aproximadamente 180 km² de área máxima alagável, e está conectado com o Rio Solimões ao norte por um canal de 12 km de comprimento. Ao sul recebe influência de igarapés que têm importante contribuição de drenagem local em sua bacia (Fisher e Parsley, 1979; Miranda, 2013) (Figura 1). A profundidade média no lago é de 5 m durante o período de seca e de 12 m durante o período de cheia. Apresenta-se estratificado durante a maior parte do ano (Melack e Fisher, 1990). Esse lago apresenta hidrologia complexa (Lesack e Melack, 1995) e geralmente é barrado pelo rio Solimões no início da enchente, tendo aumento de volume e profundidade decorrente da contribuição da drenagem local. Durante a subida das águas, o rio Solimões contribui com grande volume de água para o lago, sobretudo na porção mais ao norte do lago, onde há maior conexão com o rio. Os períodos de vazante e seca são caracterizados por uma rápida descida das águas, com o balanço hídrico e químico sendo dominado por escoamento da drenagem local (Forsberg et al., 1988; Melack e Fisher, 1990).

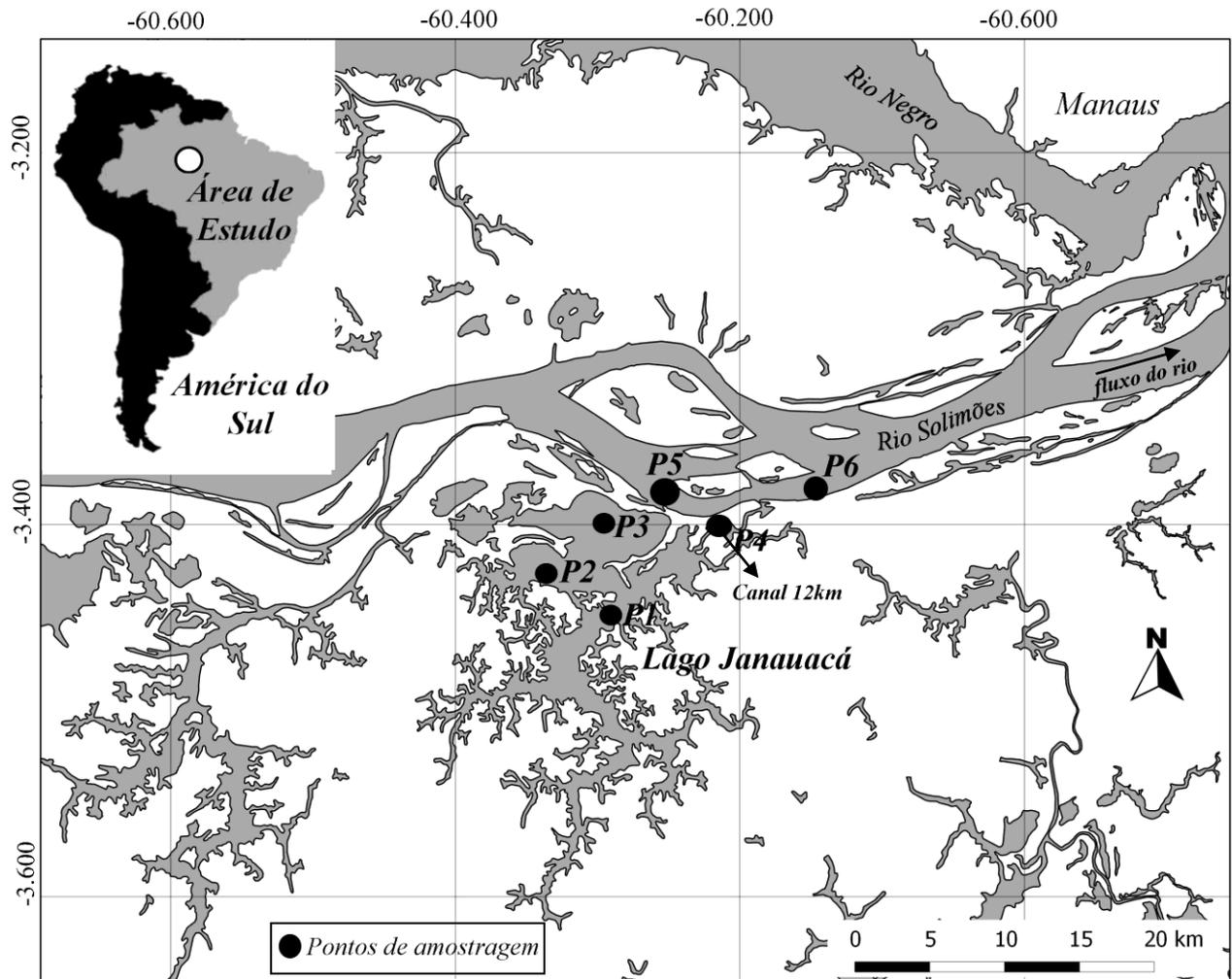


Figura 1: Pontos de amostragem de água e plâncton no lago Janauacá e no rio Solimões, e a localização geográfica da área de estudo na América do Sul e no Brasil. P=pontos de amostragem.

O lago Janauacá representa um modelo de dinâmica hidrológica, sendo similar àquela observada em outros lagos amazônicos e, portanto, representativo destes sistemas. Assim como o Janauacá, grande parte dos lagos de várzea sofrem a influência do pulso de inundação e são conectados temporalmente e parcialmente com os rios ao longo do ano, constituindo grandes áreas para a deposição de sedimentos, matéria orgânica e metais carreados por estes rios (Fisher e Parsley, 1979). Este lago sofre a influência de um rio de águas brancas (rio Solimões), e sua produção primária é controlada principalmente pela luz e pelos nutrientes (amônia, fósforo, nitrogênio, nitrato e nitrito) presentes na água (Schmidt 1973; Fisher e

Parsley, 1979). Diferenças sazonais de produtividades ocorrem por unidade de volume e de área, onde no período de seca a produtividade primária de fitoplâncton alcança níveis máximos de 2,15 g C/cm³ /d, e durante a cheia esse valor cai para 0,32 g C/cm³ /d (Schmidt, 1973).

As características físico-químicas e o balanço de nutrientes do lago Janauacá são influenciados pelo pulso de inundação, e esta influência depende da área da bacia de drenagem e da área do lago (Forsberg et al., 1988). No período de cheia as concentrações de nitrogênio total no lago e no rio são semelhantes, porém as concentrações de fósforo total são significativamente mais baixas no lago do que no rio devido a absorção pelo fitoplâncton, cujo crescimento é estimulado pelo aumento da transparência da coluna d'água (Forsberg et al., 1988).

O lago Janauacá apresenta diversos tipos de habitats que variam entre o período de cheia e seca (Tabela 1). As áreas de floresta inundada e o sistema de água aberta ocupam grande parte da área total do lago durante o período de cheia (Hess et al., 2003). No período de seca maior parte do lago é ocupado por floresta seca, arbustos seco e herbaceosa seca (Hess et al., 2003). No presente trabalho foi enfatizada o estudo da dinâmica de mercúrio apenas no ambiente de água aberta do lago Janauacá.

Tabela 1: Principais habitats alagáveis presentes na bacia do lago Janauacá durante o período de cheia e seca. Dados gerados a partir da classificação de imagens de radar banda L do satélite JERS-1 (Hess et al., 2003).

Classe de área alagável	Cheia (km²)	Seca (km²)
Floresta seca	41,2	103,3
Floresta inundada	87,2	25,1
Herbaceosa seca	0,0	43,3
Herbaceosa inundada	38,6	26,4
Arbusto seco	0,0	26,0
Arbusto inundado	12,9	1,9
Chavascal inundada	24,4	24,4
Água aberta	111,4	65,4

Amostragem e Análises laboratoriais

Para caracterizar a dinâmica de mercúrio durante o pulso fluvial, amostras foram coletadas durante quatro fases do ciclo hidrológico anual: Novembro de 2013 (seca), Fevereiro de 2014 (enchente), Maio de 2014 (cheia) e Novembro de 2014 (seca) (Figura 2). Em cada expedição, foram coletadas amostras de água (n= 53) e plâncton (n= 48) em quatro locais do lago, que diferem principalmente pela distância que têm da conexão com o rio Solimões. Além disso, foram coletadas amostras no canal que liga o rio ao lago (inundado permanentemente ao longo do ano) e no rio Solimões (Figura 1).

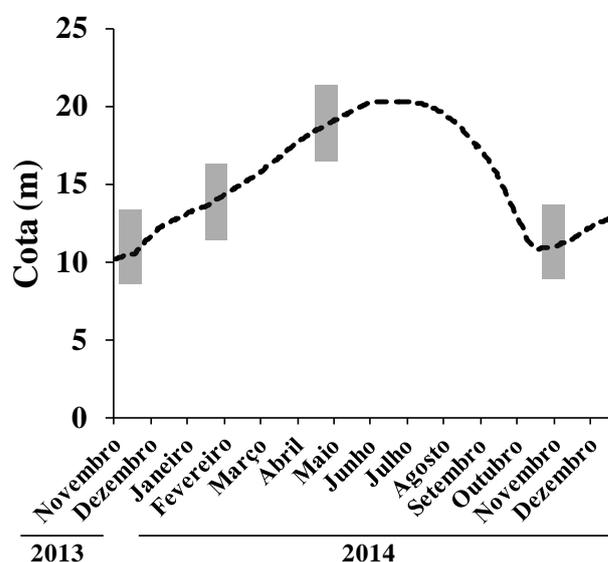


Figura 2: Cota do rio Solimões ao longo do período de amostragem (linha pontilhada) (Fonte: CPRM). As barras em cinza indicam os períodos de amostragem

Amostras de água no lago foram coletadas ao longo de um perfil vertical em três locais do lago em cinco profundidades diferentes com o auxílio de uma garrafa de Van Dorn. No canal do lago e no rio Solimões foi coletada apenas água superficial. Nos mesmos locais, foram mensurados parâmetros físico-químicos da água: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e carbono orgânico dissolvido (COD) (marca: Thermo Scientific, modelo: Orion 3 Star) . As amostras de água destinadas às análises de mercúrio foram acondicionadas em garrafas de vidro âmbar com septos de teflon (250 mL). A lavagem das garrafas foi realizada de acordo com o protocolo EPA-1630 (2001); em resumo, estas foram lavadas com detergente Extran 5%, acidificadas com BrCl 1% (por 12 h) e HCl 10% (por 48 h em estufa a 50°C) e em seguida lavadas com água ultrapura, ao final, as garrafas foram

guardadas em dois sacos plásticos com fecho hermético. Amostras “branco” foram realizadas para avaliar a contaminação de todo processo de análise. Após a coleta, as amostras de água foram preservadas com HCl (1%) e em seguida refrigeradas protegidas da luz.

A análise de MeHg nas amostras de água (não filtradas) foi realizada de acordo com o protocolo EPA-1630 (2001). As amostras foram destiladas com uma solução de APDC 1% e realizada a etilação e, posteriormente o MeHg foi quantificado em um Espectrômetro de Fluorescência Atômica à Vapor Frio (modelo MERX, Brooks Rand). As amostras foram analisadas em duplicata e repetidas nos casos em que o coeficiente de variação entre as duplicatas foi >24% (valor aceitável estabelecido pelo protocolo EPA-1631(2002). A exatidão foi verificada através da análise de amostras *spike* (recuperação de $89 \pm 12,6\%$, $n = 6$). O limite de detecção do método foi de $0,006 \text{ ng L}^{-1}$, que corresponde à média das concentrações dos brancos mais o desvio padrão dos mesmos (Miller e Miller, 1994).

O HgT nas amostras de água não-filtrada foi determinado através da oxidação de todas as formas de mercúrio presentes na amostra com a adição de $100 \mu\text{L}$ de cloreto de bromo e posterior redução com $100 \mu\text{L}$ de hidroxilamina e $100 \mu\text{L}$ de cloreto estano 22% (EPA-1631, 2002). A detecção e quantificação foi realizada em um espectrômetro de fluorescência atômica à vapor frio (modelo MERX, Brooks Rand), seguindo a metodologia descrita em EPA-1631 (2002). A recuperação das amostras *spike* foi de $104,31 \pm 11,6\%$ ($n = 7$) e o limite de detecção do aparelho foi de $0,132 \text{ ng L}^{-1}$.

Amostras de água para análise de COD foram coletadas em garrafas de polietileno (2L), e em seguida, as amostras foram filtradas em filtros de fibra vidro (GF/F porosidade: $0,47 \mu\text{m}$) previamente calcinados em mufla (450°C por 4 h). As análises foram realizadas pela combustão a alta temperatura, com detecção do CO_2 em um aparelho analisador de carbono total (TOC 5000, Shimadzu).

A coleta de plâncton foi realizada nos mesmos pontos de amostragem das amostras de água. O plâncton foi coletado mediante arrastes horizontais de redes de plâncton na superfície d'água por aproximadamente 5 min. As amostras coletadas com a rede de $20 \mu\text{m}$ foram consideradas como fitoplâncton, e aquelas coletadas com a rede de $70 \mu\text{m}$ foram consideradas como zooplâncton. Considerando que a classificação é baseada no tamanho da malha da rede, algas provavelmente estão presentes nas amostras de zooplâncton, assim como zooplâncton

pode estar presente nas amostras de fitoplâncton. A biomassa foi calculada dividindo a massa de plâncton retida na rede (após liofilização) pelo volume de água filtrado no momento da coleta (estimando através do fluxímetro acoplado na rede, área da boca da rede de plâncton e distância percorrida durante o arraste). Além das coletas com arrastes horizontais, foram realizadas durante o período de cheia coletas com arrastes verticais da rede de 70 μm . Estes arrastes visavam coletar o plâncton presente em toda coluna d'água, tendo em vista que no período de cheia a coluna d'água geralmente está estratificada, tendo potencialmente concentrações de MeHg muito diferentes entre superfície e fundo. Desta maneira, o arraste horizontal poderia coletar apenas aqueles organismos mais presentes no epilímnio. Como o arraste vertical, coletou-se uma amostra dos organismos presentes ao longo de toda a coluna d'água. Para minimizar o efeito do material particulado em suspensão sobre o plâncton, as amostras de plâncton foram "lavadas" com água ultrapura logo após a coleta com o objetivo de retirar o máximo possível do sedimento presente nas amostras, e evitando assim a interferência desse material nas concentrações de mercúrio encontradas no plâncton.

As amostras de plâncton foram liofilizadas e pesadas em massa de 0,02 a 0,05 g (peso seco). As análises de MeHg no plâncton consistiram em uma extração com o uso de uma solução alcalina de 25% hidróxido de potássio em metanol em estufa a 68°C por 6-8 horas. Após 48 h de repouso, as amostras foram centrifugadas por 10 min a 3,000 rpm analisadas em um espectrômetro de fluorescência atômica à vapor frio (modelo MERX, Brooks Rand) (Almeida, 2012). Quando havia massa suficiente, as amostras foram analisadas em duplicata. A recuperação das amostras certificadas analisadas conjuntamente com as amostras foi considerada satisfatória (BCR-463: 89,6 \pm 13,6%; n = 3; IAEA-140: 91,0%; n = 1; NIST-2976: 114,0 \pm 4,9% ; n = 3; DOLT-2: 90,0 \pm 7,3%; n = 2; TORT-2: 107,0 \pm 14,7% ; n = 3; IAEA-086: 106,0% ; n = 1). O limite de detecção do método foi de 0,007 ng L⁻¹.

Análise estatística

Regressão linear múltipla (forward stepwise) foi utilizada para investigar a influência do pH, oxigênio dissolvido, temperatura e COD sobre as concentrações de MeHg.

Regressão Múltipla foi utilizada para verificar a relação das concentrações de MeHg no plâncton com a biomassa e as concentrações de MeHg na água (os dados foram transformados em log (Log10) para atender às premissas de normalidade e homocedasticidade).

Para testar a normalidade e a homocedasticidade dos dados, foram utilizados, respectivamente, teste de Shapiro-Wilk e de Levene. Diferenças nas concentrações de MeHg no fitoplâncton e zooplâncton foram avaliadas através do Teste t pareado Wilcoxon.

O nível de significância utilizado foi de $\alpha = 0,05$. As análises foram realizadas no *software* Statistica 7,0.

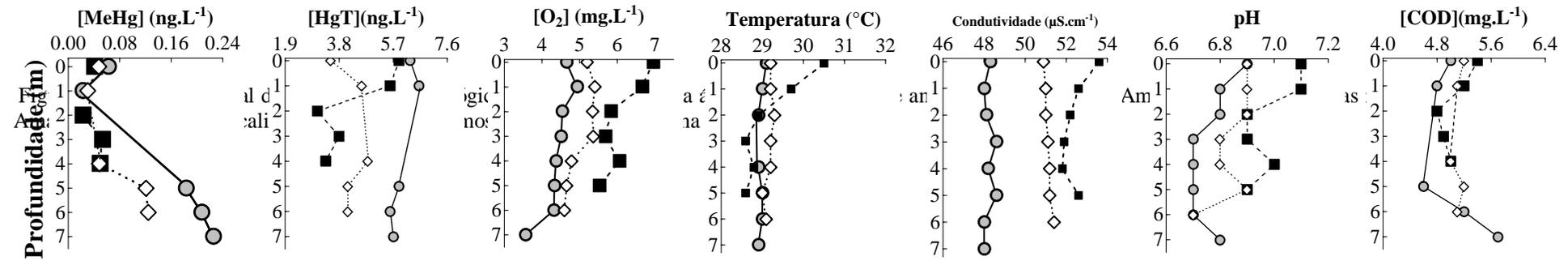
Resultados

Metilmercúrio na coluna d'água e condições limnológicas

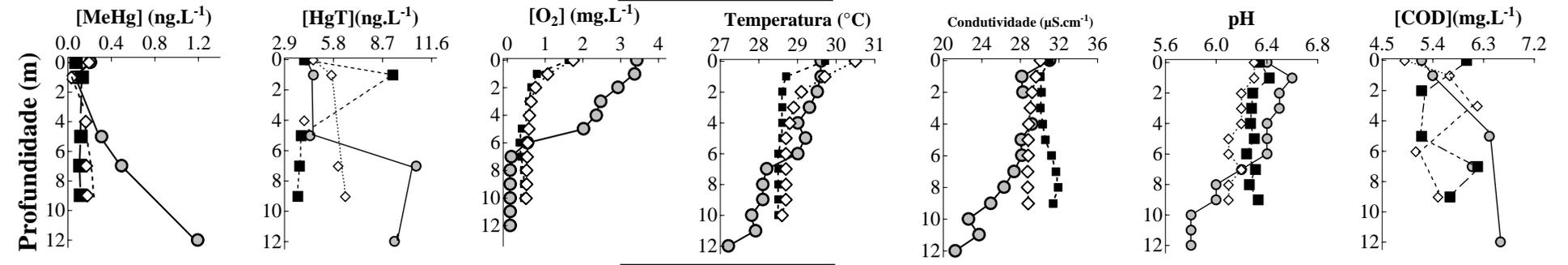
O lago esteve estratificado durante as campanhas amostrais de cheia e enchente, especialmente nos pontos de amostragem PtAm1 e PtAm3, com condições de hipoxia em profundidades abaixo de 7 m (Figura 3). A temperatura e o pH diminuíram com a profundidade e a condutividade elétrica aumentou (Figura 3). Durante a cheia as concentrações médias de MeHg no hipolímnio ($0,494 \text{ ng L}^{-1}$) foram mais altas que no epilímnio ($0,157 \text{ ng L}^{-1}$). A estratificação e aumento das concentrações de MeHg ao longo do perfil vertical na coluna d'água foram mais marcantes no ponto de amostragem mais distante do rio Solimões (PtAm1). O lago estava raso (3 m, em média) e desestratificado na campanha amostral realizada na seca, com uma distribuição uniforme de MeHg ao longo da coluna d'água (Figura 3). No geral, neste período não houve diferença entre os três pontos de amostragem no lago quanto às características limnológicas ao longo do perfil vertical (Figura 3). No canal do lago as concentrações de MeHg mais elevadas ocorreram durante o período de cheia ($0,221 \text{ ng L}^{-1}$), no rio Solimões no período de enchente ($0,073 \text{ ng L}^{-1}$), as variáveis ambientais nestes pontos de amostragem se apresentaram de maneira bastante similar (Tabela 2).



ENCHENTE



CHEIA



SECA

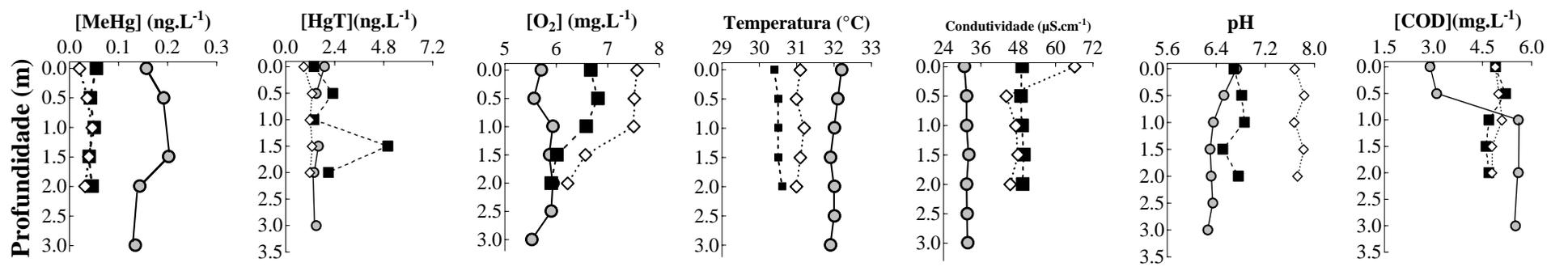


Tabela 2: Valores dos parâmetros limnológicos mensurados no canal do lago Janauacá e no rio Solimões. Não foi realizado amostragem no PtAm6 durante o período de enchente.

Tabela 2 Valores dos parâmetros limnológicos mensurados no canal do lago Janauacá e no rio Solimões na água superficial. Não foi realizada amostragem no PtAm6 durante o período de enchente

Parâmetros	Canal (PtAm4)			Rio Solimões (PtAm5)			Rio Solimões (PtAm6)	
	enchente	cheia	seca	enchente	cheia	seca	cheia	seca
Transparência (m)	0,15	1,00	0,20	0,20	0,65	0,20	0,60	0,20
Profundidade (m)	10	16	4	10	23	12	19	16
pH	6,9	6,4	6,8	5,0	6,6	7,1	6,4	7,1
Temperatura (°C)	28,2	28,8	32,3	28,1	28,0	30,1	27,8	20,7
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	65,2	38,3	41,2	65,2	37,1	71,4	38,3	63,2
Oxigênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,4	0,7	6,0	5,0	1,7	5,6	1,8	5,7
Carbono orgânico dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,8	6,5	5,0	4,6	6,3	3,4	5,6	3,5
HgT na água ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	11,2	5,8	4,5	30,7	7,8	6,0	3,5	6,8
MeHg na água ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,114	0,221	0,111	0,073	0,065	0,017	0,040	0,035

HgT=Mercúrio total, MeHg=Metilmercúrio, PtAm= pontos de amostragem.

Durante o período de enchente, o oxigênio dissolvido na água se correlacionou negativamente com as concentrações de MeHg (Figura 5). No período de cheia, condutividade elétrica e COD correlacionaram-se, respectivamente, negativamente e positivamente com as concentrações de MeHg na água (Figura 6). No período de seca, os parâmetros oxigênio dissolvido e condutividade elétrica mantiveram, ambos, relação negativa com as concentrações de MeHg (Figura 7).

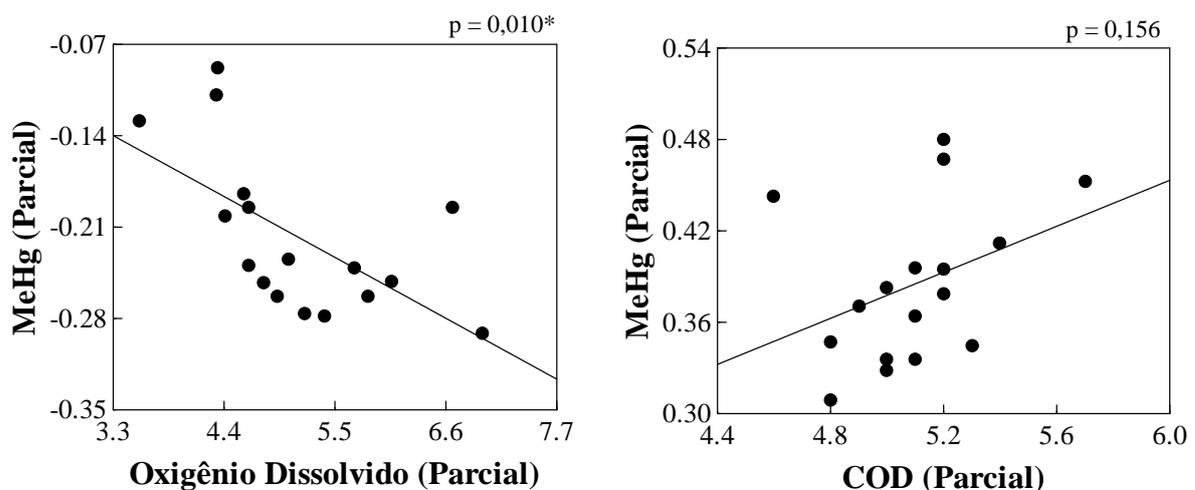


Figura 4: Correlação parcial entre as concentrações de MeHg e variáveis limnológicas mensuradas em distintos pontos de amostragem no lago Janauacá durante a enchente/2014 (Regressão Múltipla: $F = 5,86$; $r^2 = -0,455$; $p = 0,022$; $n = 17$) (*significativo).

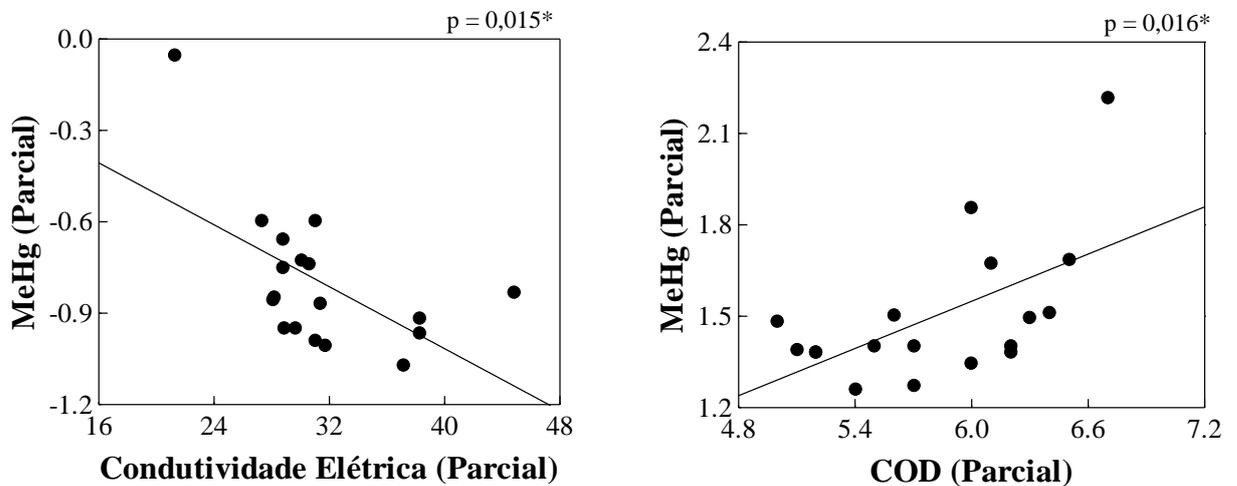


Figura 5: Correlação Parcial entre as concentrações de MeHg e variáveis limnológicas mensuradas em distintos pontos de amostragem no lago Janauacá durante o período de cheia/2014 (Regressão Múltipla: $F = 7,17$; $r^2 = 0,489$; $p = 0,006$; $n = 17$) (*significativo).

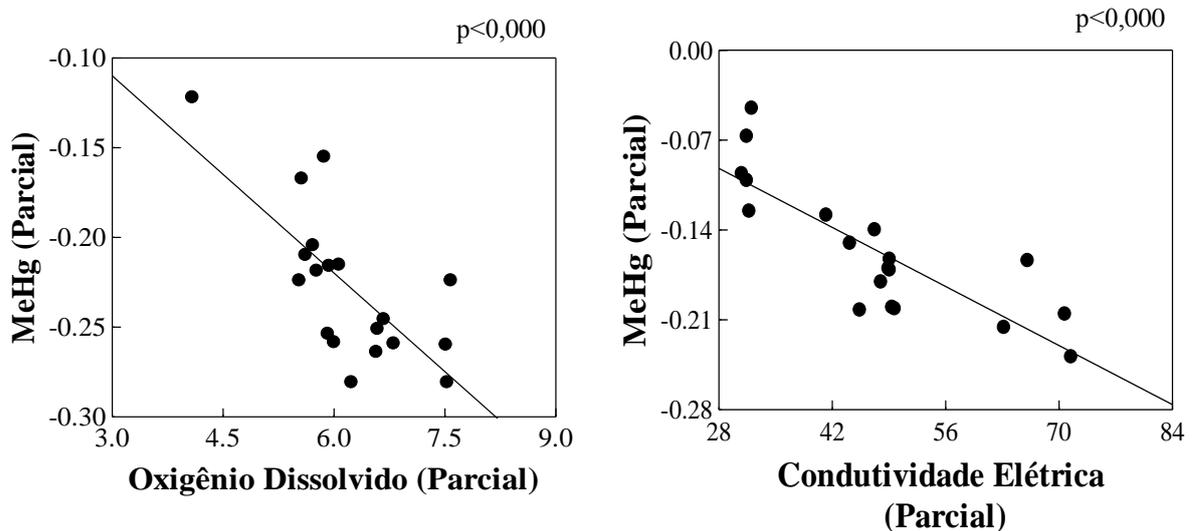


Figura 6: Correlação Parcial entre as concentrações de MeHg e as variáveis limnológicas mensuradas em distintos pontos de amostragem no lago Janauacá durante o período de seca/2014 (Regressão Múltipla: $F = 24,34$; $r^2 = 0,752$; $p < 0,000$; $n = 19$).

Mercúrio Total

As concentrações de HgT variaram ao longo da coluna d'água durante a amostragem dos períodos de enchente, cheia e seca. Não foi observado diferenças em relação às concentrações de HgT entre os três pontos de amostragem (PtAm1, 2 e 3) (Figura 3).

As concentrações de HgT, na superfície da água apresentaram valores médios de $5,2 \pm 1,5 \text{ ng L}^{-1}$ durante o período de enchente; $4,3 \pm 0,2 \text{ ng L}^{-1}$ durante a cheia e $2,2 \pm 1,6 \text{ ng L}^{-1}$ na seca (Novembro de 2014). Foi observado que essas concentrações tiveram seus valores aumentados nos pontos de amostragem localizados no rio Solimões (PtAm4 e 5) e no canal (PtAm4) do lago (Figura 4). Através das concentrações de HgT foi possível verificar a porcentagem das concentrações de MeHg sobre o HgT na superfície da água dos respectivos pontos de amostragem. No período de cheia, esta porcentagem de %MeHg foi maior do que observado no períodos de seca e enchente (Figura 4).

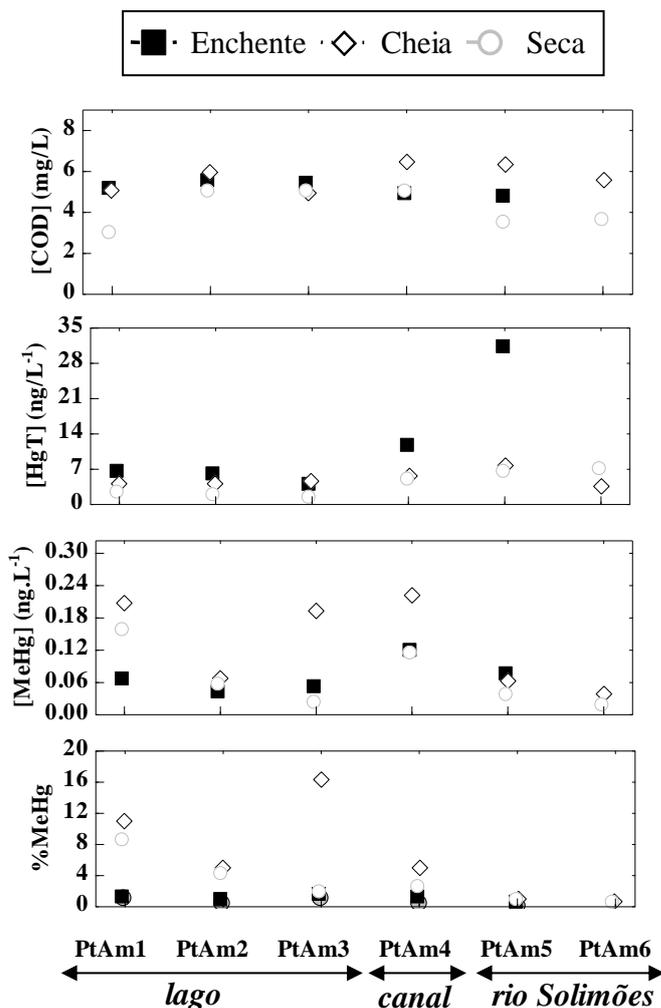


Figura 7: Concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), HgT, MeHg e porcentagem das concentrações de MeHg sobre o HgT na superfície da água nos respectivos pontos de amostragem. PtAm=pontos de amostragem.

Metilmercúrio no plâncton

As concentrações de MeHg foram maiores no zooplâncton quando comparadas às observadas no fitoplâncton (Figura 9). Considerando todos os pontos de amostragem, as concentrações de MeHg no fitoplâncton foram, em média, $4,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (seca), $4,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (enchente), $6,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (cheia) e $5,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (seca). No zooplâncton, as concentrações foram, em média, $4,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (seca), $9,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (enchente), $19,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (cheia) e $4,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (seca). Durante o período de cheia, o zooplâncton coletado ao longo da coluna d'água (arraste vertical) nos pontos PtAm1 e PtAm2, apresentou concentração de MeHg média de $24,6 \pm 15,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

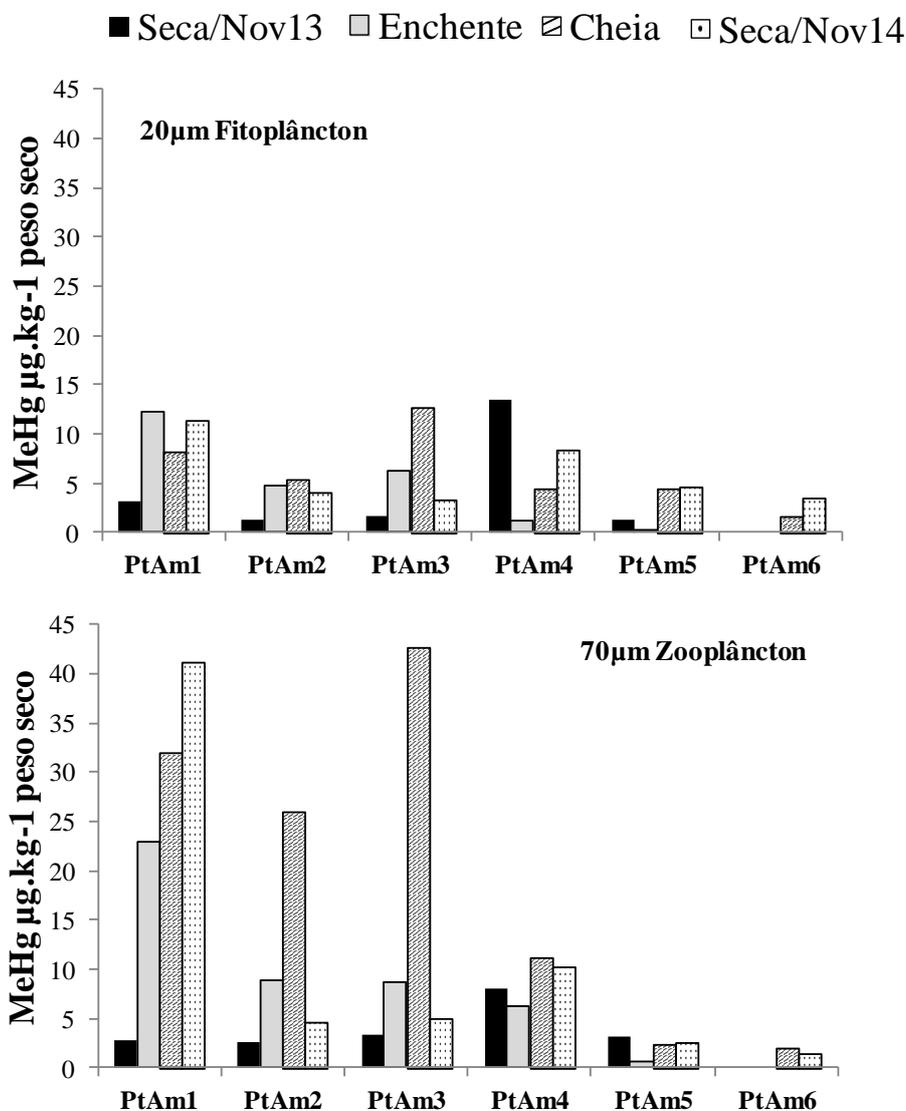


Figura 8: Concentrações de metilmercúrio ([MeHg]) no plâncton, em diferentes pontos de amostragem (PtAm1 ao PtAm 6) durante períodos de amostragem (duas campanhas realizadas nas seca, enchente e cheia).

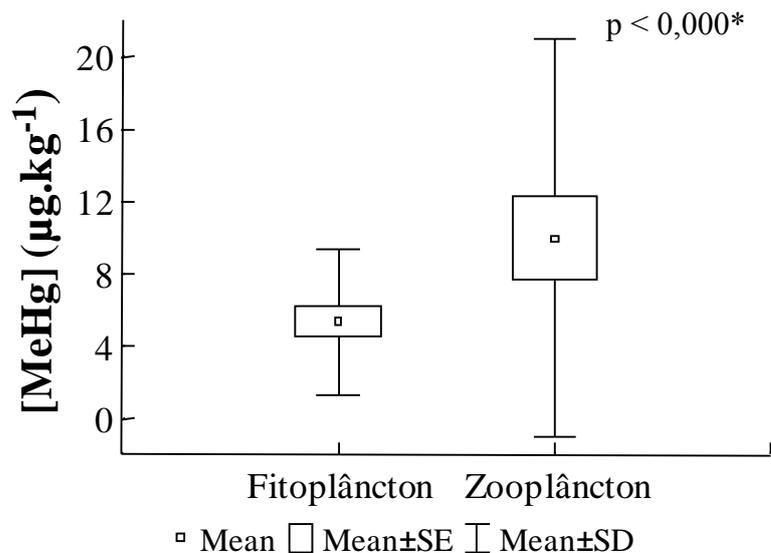


Figura 9: Teste t pareado Wilcoxon ($t = 20,00$; $p < 0,000^*$) das concentrações de metilmercúrio no fitoplâncton e zooplâncton. (*significativo).

As concentrações de MeHg no fitoplâncton foram negativamente correlacionadas com a biomassa destes organismos (Tabela 3; Figura 10). Esta correlação não foi observada no zooplâncton (Figura 11).

Tabela 3: Biomassa (mg.L^{-1}) do fitoplâncton e zooplâncton nos pontos de amostragem no lago Janauacá.

Plâncton	Seca/Nov 2013	Enchente/Fev 2014	Cheia/Mai 2014	Seca/Nov 2014
<i>Fitoplâncton</i>	1,07±0,83	0,41±0,42	0,30±0,27	0,42±0,32
<i>Zooplâncton</i>	2,42±1,00	1,25±0,95	1,51±0,23	0,65±0,61

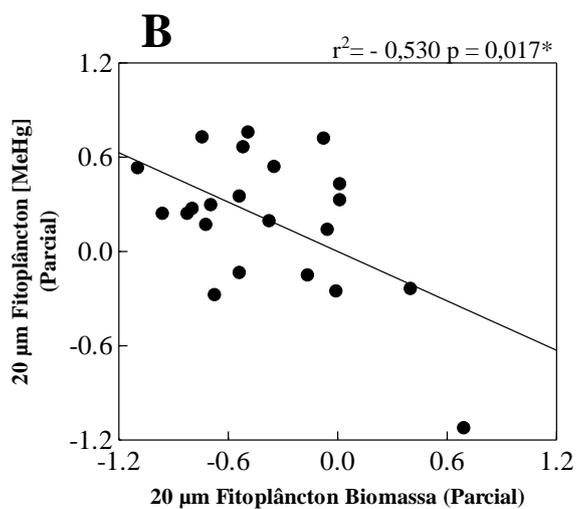
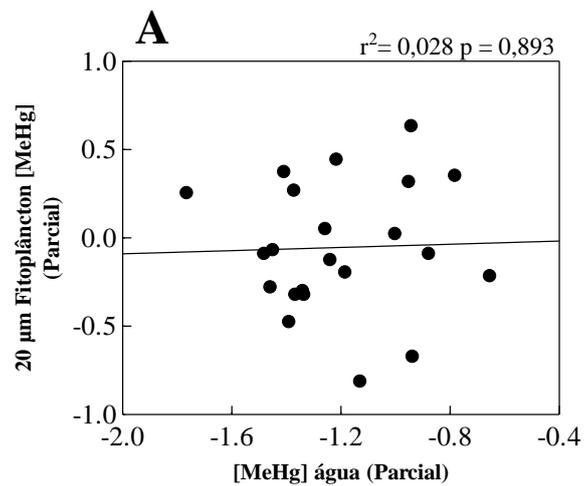


Figura 10: Regressão Múltipla: r^2 : 0.294. (A) Relação das concentrações de MeHg no fitoplâncton ($\text{Log}_{10} \mu\text{g.kg}^{-1}$) com as concentrações de MeHg na água ($\text{Log}_{10} \text{ng L}^{-1}$); (B) Relação negativa das concentrações de MeHg no zooplâncton ($\text{Log}_{10} \mu\text{g.kg}^{-1}$) com a biomassa de fitoplâncton ($\text{Log}_{10} \text{mg.L}^{-1}$). *significativo.

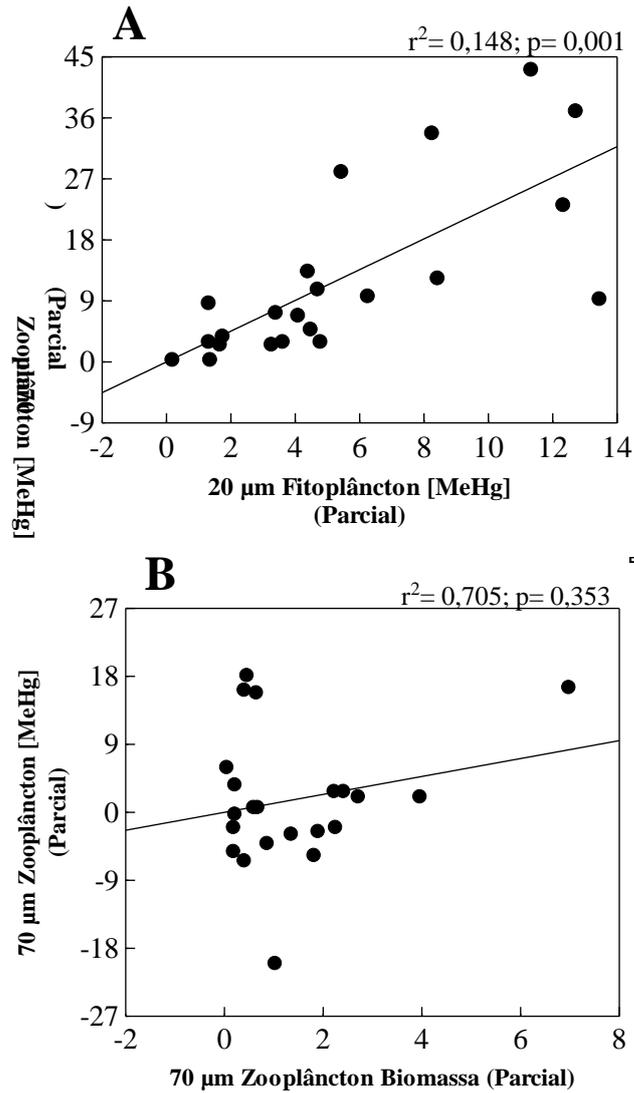


Figura 11: Regressão Múltipla: r^2 : 0.550. (A) Relação positiva das concentrações de MeHg no fitoplâncton ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) com as concentrações de MeHg no zooplâncton ($\mu\text{g.kg}^{-1}$); (B) Relação positiva das concentrações de MeHg no zooplâncton ($\text{Log}_{10} \mu\text{g.kg}^{-1}$) com a biomassa de fitoplâncton ($\text{Log}_{10} \text{mg.L}^{-1}$). *significativo.

Discussão

Metilmercúrio, HgT na água e condições limnológicas

As concentrações de MeHg observadas na coluna d'água foram influenciadas pela estratificação do lago durante os distintos períodos de amostragem, principalmente daqueles ocorridos com aumento do nível da água. Durante o período de cheia, elevadas concentrações de MeHg foram observadas na região do hipolímnio em condições de hipoxia. Tais condições de estratificação e aumento nas concentrações de MeHg no hipolímnio hipóxico também foram observados por autores em diferentes ambientes. Kasper et al. (2014) observaram no reservatório de Balbina (Amazônia Brasileira) que as elevadas concentrações de MeHg no hipolímnio podem ser explicadas principalmente devido à presença de um hipolímnio anóxico favorável à metilação graças à profundidade do lago, ao tempo de residência da água no reservatório e à degradação da matéria orgânica das florestadas inundadas. Watras et al. (1995b), em lagos da região temperada, concluíram que a metilação no hipolímnio em condições anóxica/hipóxicas é influenciada principalmente pela estrutura física e química dos lagos. Eckley e Hintelmann (2005) observaram que em lagos maiores e mais profundos há um maior desenvolvimento de um hipolímnio anóxico com maiores taxas de metilação do que em lagos menores e mais rasos.

O aumento das concentrações de MeHg na coluna d'água podem ser explicadas pela produção de MeHg diretamente do hipolímnio. Elevadas concentrações foram observadas por Eckley e Hintelmann (2005) em lagos com altas taxas de metilação. Estes autores ainda observaram que as concentrações de MeHg aumentavam em média 50%, naquelas épocas do ano com maior anoxia no hipolímnio, enquanto no epilímnio essas concentrações permaneciam relativamente constantes. Os autores concluíram que a quantidade de MeHg produzido na coluna da água dependerá das taxas de metilação do lago, do grau de oxigenação do hipolímnio e do tempo que ele permanece hipóxico/anóxico. Os lagos amazônicos permanecem estratificados a maior parte do ano e quase sempre desenvolvem um hipolímnio anóxico/hipóxico durante o período de cheia (Roulet et al., 2000b).

A estratificação de MeHg no lago foi mais marcante no local de coleta mais distante do rio do que nos outros dois pontos de amostragem dentro do lago. Os pontos de amostragem PtAm2 e PtAm3, além de estarem mais próximos ao rio Solimões e, portanto, provavelmente terem maior influência da entrada de suas águas no lago, também tem um maior *fetch* (continuidade do espelho d'água do lago em linha reta sem cortar qualquer obstáculo como ilhas) quando comparados com PtAm1. Melack e Fisher (1990) ressaltam que quanto maior o *fetch* dos lagos de várzea e a proximidade do local influenciado pelos rios, mais os lagos ficam susceptíveis à desestratificação devido à maior ação dos ventos e da entrada de água do rio para o lago. Portanto, o padrão de estratificação e as concentrações de MeHg observadas na coluna d'água dos três pontos amostrais dentro do lago, podem estar refletindo esta maior influência do *fetch* e do rio Solimões em PtAm2 e 3.

Durante a subida do nível das águas, o mercúrio inorgânico presente nos solos das florestas marginais é lixiviado para o ambiente aquático, onde pode ser metilado e incorporado à cadeia trófica aquática (Roulet et al, 1999a). Neste momento, as florestas alagadas e os bancos de macrófitas aquáticas flutuantes tornam-se ambientes favoráveis à metilação do mercúrio (Roulet et al., 1998a; Roulet et al., 1999a). Assim, durante a enchente e cheia dos sistemas aquáticos amazônicos, há um grande potencial de produção de MeHg tendo em vista que há entrada do elemento inorgânico no sistema aquático e grande potencial metilador deste. Isso pode explicar as elevadas concentrações observadas no presente estudo durante a enchente e cheia. Em sistemas fluviais amazônicos, Kasper (2014) observou que durante o período de cheia há condições ótimas para o processo de metilação do mercúrio. Em lagos, como no presente estudo o lago Janauacá, este potencial pode ser ainda maior tendo em vista que há condições para a manutenção de uma coluna d'água estratificada com um hipolímnio hipóxico.

No presente estudo, as concentrações de COD foram semelhantes, mas somente durante o período de cheia foi encontrada relação com as concentrações de MeHg. Estudos relatam que essa interação do COD com o MeHg ocorre devido à complexação do mercúrio inorgânico ao COD. O carbono orgânico dissolvido durante o período de cheia se torna menos oxidante e mais lábil, o que aumenta a sua disponibilidade no ambiente ocasionando o aumento da produção de MeHg devido a disponibilidade de Hg^{2+} para as bactérias metiladoras (Belger e Forsberg, 2006; Brigham et al., 2009; Kasper, 2014). Oxigênio

dissolvido teve relação negativa com as concentrações de MeHg durante períodos de enchente e seca . O oxigênio dissolvido é mostrado em diversos trabalhos como variável preditora das concentrações de MeHg na água. O oxigênio exerce papel fundamental na dinâmica de mercúrio em ambientes aquáticos uma vez que os habitats que apresentam baixas concentrações de oxigênio são favoráveis à produção de MeHg principalmente devido a presença de bactérias sulfato-redutoras, que são capazes de transformar o mercúrio inorgânico em MeHg. Esta relação negativa também foi observada em lagos de regiões temperadas (Eckley e Hintelmann, 2005) e, em ambientes amazônicos, em igarapés (Vasconcelos, 2014) e reservatórios (Kasper et al., 2014). A condutividade elétrica está associada à disponibilidade de íons inorgânicos dissolvidos na água. Em lagos de várzea, esses íons são derivados do intemperismo químico e processos naturais (erosão) dos solos superficiais , principalmente da região andina (Stallard e Edmond, 1983). A presença desses íons inorgânicos está mais acentuada em ambientes com altas concentrações de material particulado, do que aqueles ambientes com água pobre em particulado. A condutividade elétrica e sua correlação negativa com as concentrações de MeHg indica que o MeHg ou seu substrato, Hg^{+2} , não é derivado pelo mesmo processo, já que a condutividade neste sistema é oriunda predominantemente de intemperismo na região andina.

Bisinoti (2005) observou que lagos de água branca e preta da região amazônica possuem comportamentos distintos quanto a geração de MeHg, tais distinções como a quantidade de matéria orgânica e pH proporcionam diferentes mecanismos de geração e consumo de MeHg. Em seu estudo a autora observou que os ambientes de água branca chegaram a apresentar 5% do HgT na forma de MeHg, enquanto que ambientes de água preta possuem até 12,1% de HgT na forma de MeHg.

As concentrações de HgT foram, em média, mais elevadas durante o período de seca, e principalmente nos locais onde a quantidade de material particulado em suspensão era elevada (canal do lago e no rio Solimões). Na bacia do rio Tapajós, Roulet et al. (1998b) concluíram que a maior parte do HgT presente na coluna d'água está associada à quantidade de fração fina do material particulado em suspensão (40-80% do HgT). Durante o período de seca, na área de inundação, a água de escoamento local e a ressuspensão do sedimento promovem aumento na concentração de material particulado, que colabora para a entrada de HgT para o lago (Melack e Fisher, 1990; Roulet et al., 1998b; Almeida et al., 2014).

Na região de várzea do Curuai pertencente à bacia do rio Amazonas foi observado altas concentrações de HgT no particulado durante o período de seca quando os lagos não estavam conectados com o canal do principal do rio Amazonas, fato que pode ser explicado pela elevada quantidade de sólidos em suspensão associada a resuspensão do sedimento de fundo devido a ação dos ventos e movimentação das massa de águas (Maia et al., 2009).

Os lagos de planície fluvial apresentam diferentes características geoquímicas que controlam a distribuição de mercúrio. Em lagos de água branca caracterizados pela alta presença de sólidos dissolvidos totais (até 2041 mg.L⁻¹) o mercúrio está associado as partículas de matéria orgânica principalmente durante o período de seca, enquanto que em lagos de água preta esta relação se mantém para os baixos valores de pH e pela relação positiva das concentrações de mercúrio com o carbono orgânico dissolvido ($r^2=0,461$) (Maia et al., 2009).

Metilmercúrio no plâncton

Este estudo observou que o padrão de biodiluição do MeHg ocorreu somente para o fitoplâncton. Uma possível hipótese para explicar este resultado seria a distinta forma de incorporação de MeHg pelo fitoplâncton e zooplâncton. O fitoplâncton pode captar mercúrio dissolvido diretamente da coluna d'água e o zoo pode captar mercúrio pela coluna d'água e também pela própria alimentação (Fisher e Hook, 2002). Assim quando o zooplâncton cresce em biomassa ele necessita sustentar essa biomassa e dessa maneira ele acaba se alimentando muito mais de alimento contaminado com mercúrio, ou seja, há uma compensação, portanto o zooplâncton não apresentaria diluição. Já o fitoplâncton tem sua alimentação suprimida pelo fato de realizar fotossíntese, então isso não interfere na sua captação de mercúrio, ou seja a captação de mercúrio vai acontecer sempre a medida que ocorre o crescimento da biomassa e assim ocorrerá a biodiluição. Outra hipótese que pode explicar este resultado seria a relação da biomassa de fitoplâncton com as concentrações de MeHg assimiladas pelo zooplâncton (Figura 11). Logo quando ocorre um *bloom* de fitoplâncton o MeHg é assimilado e se torna menos disponível para ser incorporado no zooplâncton.

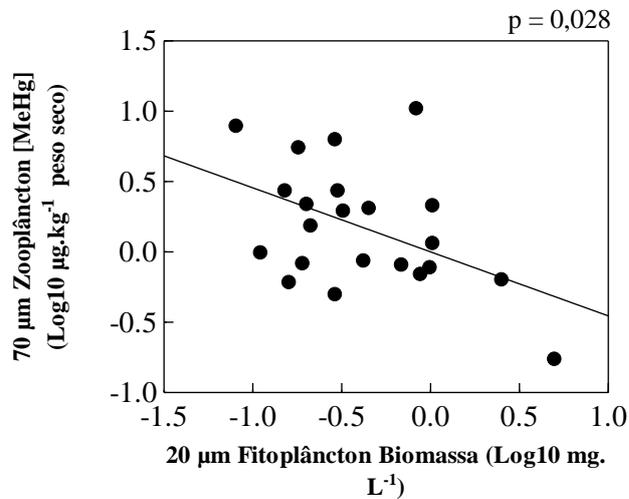


Figura 12: Relação das concentrações de MeHg no fitoplâncton (Log10 µg.kg⁻¹) com a biomassa de zooplâncton (Log10 mg.L⁻¹).

Estudos realizados em experimentos controlados (mesocosmo) demonstraram que três espécies de zooplâncton de água doce acumularam significativamente mais MeHg do que o fitoplâncton, confirmando que o MeHg e não o HgT seria a espécie química de mercúrio a se monitorar tendo visto a sua capacidade de produção, disponibilidade e transferência trófica no ecossistema aquático (Pickhardt et al., 2005). Em um rio amazônico (rio Uatumã), as concentrações de MeHg no plâncton foram mais elevadas durante o período de cheia quando comparadas às observadas durante a seca, indicando a influência dos pontos de amostragem em decorrência da mudanças do nível da água do rio (Kasper, 2014). No presente estudo não foi avaliada a estrutura e composição do plâncton, o que pode ter influenciado parcialmente a interpretação acerca das concentrações de MeHg. A influência dos períodos de amostragem, principalmente daqueles decorrentes pela subida do nível da água durante o período chuvoso que provoca a inundação da vegetação, gera a entrada de mercúrio associada a partículas do solo pelo processo de lixiviação, bem como a resuspensão de mercúrio adsorvido ao sedimento de fundo, disponibilizando esse metal para a comunidade planctônica. Nascimento et al. (2006) concluíram que em um lago de várzea amazônico a influência da presença de partículas orgânicas e inorgânicas de origem alóctone ou autóctone observadas nas amostras

analisadas, pode, ter influenciado nas concentrações de mercúrio encontradas no plâncton do lago, principalmente no período chuvoso.

Chen e Folt (2005) estudaram 55 lagos no norte dos Estados Unidos e observaram que a transferência de mercúrio ao longo da cadeia alimentar era menor em lagos com alta densidade de fitoplâncton e zooplâncton. Isto pode ocorrer porque a carga de mercúrio presente na coluna d'água é finita, e a absorção pelo plâncton é relativamente constante, portanto, quanto maior a biomassa dos organismos menor serão as concentrações de mercúrio. Outro processo que pode ocorrer, é que as taxas crescimento de populações de plâncton podem exceder as taxas de absorção de mercúrio, diluindo o mercúrio nos organismos. Pickhardt et al. (2002) através de técnicas experimentais observaram que a transferência de MeHg para o zooplâncton, peixes e outros vertebrados foi influenciado pelos *blooms* de algas, sendo essas responsável por acumular tanto o mercúrio inorgânico e o orgânico, e a diluição de MeHg no *bloom* de algas resultou em uma significativa redução de MeHg.

Conclusão

As concentrações de MeHg foram mais elevadas durante o período de cheia, demonstrando dessa forma importância do pulso de inundação sazonal na dinâmica de MeHg do lago de várzea Janauacá. O aumento das concentrações de MeHg na região do hipolímnio foi resultante das condições de hipoxia que provavelmente ocasionou o aumento das taxas de metilação. O HgT parece estar fortemente associado ao material particulado em suspensão, já que foram observadas as maiores concentrações de HgT naqueles ambientes onde havia maior quantidade de material suspenso. No plâncton, as maiores concentrações de MeHg se mantiveram associados ao zooplâncton durante o período de cheia, demonstrando a influência do pulso de inundação. A biodiluição do MeHg parece ser um processo importante no fitoplâncton.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro do CNPq, FAPEAM e CAPES; pela logística do INPA. Obrigado ao João Rocha e a Lúcia pelo apoio logístico no trabalho de campo. Agradecemos à equipe do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UNIR) pela ajuda nas análises de mercúrio e ao Laboratório de Química Ambiental (INPA) pelas análises de carbono orgânico dissolvido.

Referências

- Almeida R, Bernardi JVE, Oliveira RC, Carvalho DP, Manzatto AG; Lacerda LD, Bastos WR. Flood pulse and spatial dynamics of mercury in sediments in Puruzinho lake, Brazilian Amazon. *Acta Amaz.* 2014;44: 99–106.
- Almeida R. Estudo da origem, mobilização e organificação do mercúrio no reservatório da UHE de Samuel, RO. Rio de Janeiro: UFRJ, Dissertação; 2012.
- Belger L, Forsberg BR. Factors controlling Hg levels in two predatory fish species in the Negro river basin, Brazilian Amazon. *Science of the Total Environment* 2006;367:451–459.
- Bisinoti MC. Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na bacia do rio Negro, Amazônia. São Paulo: UNICAMP, Tese de doutorado; 2005.
- Brigham ME, Wentz DA, Aiken GR, Krabbenhoft DP. Mercury cycling in stream ecosystems.1. Water column chemistry and transport. *Environmental Science & Technology* 2009;43:2720–2725.
- Chen CY, Folt CL. High Plankton Densities Reduce Mercury Biomagnification. *Environmental Science & Technology* 2005;39:115–121.
- Creswell J, Engel V, Carter A, Davies C. Brooks Rand Labs Interlaboratory Comparison Study for Total Mercury and Methylmercury. Brooks Rand Labs: Seattle 2014;1:1–54.
- Eckley CS, Hintelmann H. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. *Science of the Total Environment* 2005;368:111–125.
- EPA 1630 (U.S. Environmental Protection Agency, Method 1630). Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS. 2001.

- EPA 1631 (U.S. Environmental Protection Agency, Method 1631). Revision E: Mercury in Water by oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. 2002.
- Fadini PS, Jardim WF. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury. *The Science of the Environment Total* 2001;275:71–82.
- Fishe NS, Hook SE. Toxicology tests with aquatic animals need to consider the trophic transfer of metals. *Toxicology* 2002;181:531–536.
- Fisher TR, Parsley PE. Amazon lakes: Water storage and nutrient stripping by algae. *Limnology Oceanography* 1979;24:547–553.
- Forsberg BR, Devol HA, Richey JE, Martinelli LA, Santos H. Factors controlling nutrient concentrations in Amazon floodplain lakes. *Limnology and Oceanography* 1988;33:41–56.
- Guimaraes JRD, Markus M, Hylanderc MLD, Silva EC, Roulete M, Mauroa JBN, Lemos RA. Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils .*The Science of the Total Environment* 2000;261:99–107.
- Hess LL, Melack JM, Novo EMLM, Barbosa CCF, Gastil M. Dual-season mapping of wetland inundation and vegetation for the central Amazon basin. *Remote Sensing of Environment* 2003;87:404–428.
- Junk J, Bayley J, Sparks PB. The Flood Pulse Concept in River - Floodplain Systems. In: *Proceedings of the International Large River Symposium (LARS)*. ed. by D. P. Dodge Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences, Ottawa, Canada 1989;110–127.
- Kasper D, Forsberg BR, Amaral JHF, Leitão RP, Py-Daniel SP, Bastos WR, Malm O. Reservoir Stratification Affects Methylmercury Levels in River Water, Plankton, and Fish Downstream from Balbina Hydroelectric Dam, Amazonas, Brazil. *Environmental Science & Technology* 2014;48:1032–1040.
- Lesack LFW, Melack JM. Flooding hydrology and mixture dynamics of lake water derived from multiple sources in an Amazon floodplain lake. *Water resources research* 1995;31:329–345.
- Maia PD, Maurice L, Tessier E, Amouroux D, Cossa D, Perez M, Moreira-Turcq P, Rheault I. Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes. *Science of the Total Environment* 2009;407:6073–6084.
- Melack JM. Amazon floodplain lakes: shape, fetch, and stratification. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*. 1984;22:1278–1282.
- Melack JM, Fisher TR. Comparative limnology of tropical floodplain lakes with an emphasis on the Central Amazon. *Acta Limnologica Brasiliensia* 1990;3:1–48.

- Miller JC, Miller JN. *Statistics for Analytical Chemistry*. Great Britain: Ellis Horwood; 1994.
- Miranda, ECAO. *Influência do pulso de inundação do rio Solimões sobre os processos geoquímicos e comunidade fitoplanctônica do lago Janauacá, Amazonas, Brasil*. Brasília: UnB, Dissertação; 2013.
- Nascimento EL, Gomes JPO, Almeida R, Bastos WR, Bernardi JVE, Miyai RK. Mercúrio no Plâncton de um Lago Natural Amazônico, Lago Puruzinho (Brasil). *J. Braz. Soc. Ecotoxicologia* 2006;3:1–6.
- Peleja JRP. *Os fatores que influem no nível de mercúrio (Hg) na água e no plâncton de lagos associados aos rios Tapajós e Negro*. Manaus: INPA, Dissertação; 2002.
- Pickhardt PC, Folta CL, Chena CY, Klaue B, Blum JD. Algal blooms reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs 2002;99:4419–4423.
- Pickhardt PC, Folta CL, Chena CY, Klaue B, Blum JD. Impacts of zooplankton composition and algal enrichment on the accumulation of mercury in an experimental freshwater food web. *Science of the Total Environment* 2005;339:89–101.
- Roulet M, Lucotte M, Canuel R, Rheault I, Tran S, Goch YGF, Farella N, Vale RS, Passos CJS, Silva EJ, Mergler D, Amorim M. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of the Total Environment* 1998a;213:203–211.
- Roulet M, Lucotte M, Aubin AS, Tran S, Rhéault I, Farella N, Silva EJ, Dezencourt J, Passos CJ, Soares GS, Guimarães JRD, Amorim DM. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil. *The Science of the Total Environment* 1998b;223:1–24.
- Roulet M, Lucotte M, Farella N, Serique G, Coelho H, Passos CJP, Silva ED, Andrade PS, Mergler D, Guimarães JRD, Amorim M. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution* 1999a;112:3–4.
- Roulet M, Lucotte M, Canuel R, Farella N, Courcelles M, Guimarães JRD, Mergler D, Amorim M. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the Central Amazon. *Chemical Geology* 2000a;165:243–266.
- Roulet M, Lucotte M, Guimarães JRD, Rheal I. Methylmercury in water, seston, and epiphyton of an Amazonian river and its floodplain, Tapajós River, Brazil. *The Science of the total environment* 2000b;261:43–59.
- Schmidt GW. Primary production of phytoplankton in the three types of Amazonian waters. III Primary productivity of phytoplankton in a tropical flood-plain lake of Central Amazonia, Lago do Castanho, Amazonas, Brasil. *Amazoniana* 1973;4:379–404.

- Stallard RF, Edmond JM. Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research* 1983;88:9671–9688.
- Vaconcelos MRR. O papel dos podzóis hidromórficos na exportação e bioacumulação de metilmercúrio em igarapés de terra firme na Amazônia Central. Manaus: INPA, Dissertação; 2014.
- Watras CJ, Bloom NS. Mercury and methylmercury in individual zooplankton. implications for bioaccumulation. *Limnology and Oceanography* 1992;37:1313–1318.
- Watras CJ, Bloom NS, Claas SA, Morrison KA, Gilmour CC, Craig SR. Methylmercury production in the anoxic hypolimnion of a dimictic seepage lake. *Water Air Soil Pollut* 1995b;80:735–45.
- Zeidemann, VK. A geoquímica do mercúrio em solos da bacia do Rio Negro e sua influência no ciclo regional do mercúrio. Manaus: INPA, Dissertação; 1998.

CONCLUSÕES

As concentrações de MeHg na água e no plâncton variaram durante o pulso de inundação no lago Janauacá em função de variações em parâmetros físicos, químicos, biológicos, do padrão de estratificação e da distância do rio com o lago. As maiores concentrações de MeHg na água do lago foram encontradas durante a cheia, quando a estratificação foi mais marcante, especialmente no local mais distante do rio Solimões, o que resultou em condições hipóxicas no hipolímnio e maiores concentrações de MeHg do que aquelas observadas no epilímnio.

A influência de outros variáveis ambientais também mudou durante o ciclo hidrológico com as concentrações de MeHg na água correlacionando com oxigênio dissolvido e a condutividade elétrica durante os períodos de cheia e seca, e o com COD e oxigênio dissolvido durante o período de enchente.

A concentração de MeHg em fitoplâncton se relacionou negativamente com a biomassa de fitoplâncton que era maior na seca do que na cheia, sustentando nossa hipótese da biodiluição deste composto.