

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

**O PAPEL DOS PODZÓIS HIDROMÓRFICOS NA EXPORTAÇÃO E
BIOACUMULAÇÃO DE METILMERCÚRIO EM IGARAPÉS DE TERRA
FIRME NA AMAZÔNIA CENTRAL**

MOEMA RACHEL RIBEIRO DE VASCONCELOS

Manaus, Amazonas

Junho, 2014

MOEMA RACHEL RIBEIRO DE VASCONCELOS

**O PAPEL DOS PODZÓIS HIDROMÓRFICOS NA EXPORTAÇÃO E
BIOACUMULAÇÃO DE METILMERCÚRIO EM IGARAPÉS DE TERRA
FIRME NA AMAZÔNIA CENTRAL**

Orientador: Bruce Rider Forsberg, Ph.D.

Coorientadora: Ynglea Georgina de Freitas Goch, Dr^a.

Dissertação apresentada ao Programa de Biologia de Água Doce e Pesca Interior do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS, área de concentração em Ecologia.

Fonte Financiadora:

FAPEAM/CNPq/CAPES

Manaus, Amazonas

Junho, 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

V331 Vasconcelos, Moema Rachel Ribeiro de
O papel dos podzóis hidromórficos na exportação e bioacumulação de metilmercúrio em igarapés de terra firme na Amazônia Central / Moema Rachel Ribeiro de Vasconcelos. --- Manaus: [s.n.], 2015.
xii, 60 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) --- INPA, Manaus, 2014.
Orientador : Bruce Rider Forsberg.
Coorientador : Ynglea Georgina de Freitas Goch.
Área de concentração : Biologia de Água Doce e Pesca Interior.

1. Metilação. 2. Bioacumulação. 3. Igarapés amazônicos.
I. Título.

CDD 574.52632

Sinopse:

Concentrações de metilmercúrio na água e características limnológicas em dois igarapés amazônicos com vegetação, solo e tipo de água distintos, foram determinadas no período de 13 meses. Para as concentrações de mercúrio total em amostras de peixes e camarões as coletas ocorreram no período chuvoso. Informações sobre a dinâmica do metilmercúrio em igarapés de terra firme da Amazônia Central foram fornecidas.

Palavras-chave: metilação, bioacumulação, biomagnificação, igarapés amazônicos, peixe de água doce.

Dedicatória

A minha mãe, meu pai (in memoriam) e especialmente a minha amada avó Madalena (in memoriam) pelo amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo a Ele, por iluminar meus caminhos e abençoar minhas escolhas, me dando forças para seguir em frente, apesar das dificuldades que surgiram em minha caminhada.

Ao INPA, pela possibilidade de cursar um curso de pós-graduação de qualidade.

A Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os professores do Curso BADPI, por todo conhecimento que me foi transmitido.

Ao Dr. Célio Magalhães pela atenção, disponibilidade e identificação dos camarões.

Ao Bruce Forsberg, pela oportunidade, confiança, estímulo e ensinamentos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

A Ynglea Goch, pelo incentivo, confiança, carinho e amizade.

Ao Jansen Zuanon, Fabíola Valdez e Sandra Pedreiros pelas contribuições ao projeto de dissertação durante a avaliação da aula de qualificação.

Aos membros e grandes amigos do Laboratório de Biologia Ambiental (UFOPA). Em especial agradeço a: Suzane, Mara, Serginho, Edvaldo, Rivolo, Yurianne, Flavia e ao prof. Reinaldo, pelo auxílio na realização das análises de mercúrio em amostras biológicas, pelos momentos de descontração que passei ao lado de vocês e por me fazerem lembrar como é bom estar em casa.

Aos meus queridos tios postigos Maria, Eneida, Edila e Edil, por me receberem tão bem na temporada que passei no Rio de Janeiro.

A Daniele e seu esposo Rainold, por abrirem as portas de sua casa na hora do meu maior desespero, quando o “MERX” não queria colaborar.

Ao Olaf Malm, por ceder as dependências e os equipamentos do laboratório sob sua responsabilidade.

Aos integrantes do Laboratório de Radioisótopos (UFRJ), pela grande ajuda com as análises de mercúrio e pela amizade. Em especial agradeço a: Sara, Adan, Petrus, Tatiana, Renan, Glenda e Thais.

A Dra. Hylandia Brandão e ao Laboratório de química ambiental pelas análises de COD.

Ao Dr. Sávio José Filgueiras Ferreira por fornecer os dados de precipitação.

A Giselle, por sempre me auxiliar com toda a parte burocrática de documentos, recibos e notas.

Ao João, por todo o carinho e ajuda em tudo, em todo momento e em qualquer coisa que fosse preciso, seja em campo ou laboratório.

A Dani Kasper, pela disposição e auxílio, respondendo meus e-mails desesperados cheios de dúvidas com as análises, passando as dicas e protocolos via telefone, posso dizer que grande parte do que aprendi com o desenvolvimento desse trabalho foi graças a sua ajuda.

Ao meu querido amigo de todas as horas Brendson Brito, por está sempre presente, seja me ouvindo na hora do desespero, me incentivando ou pegado no pesado com as análises.

Aos demais companheiros do laboratório de ecossistemas aquáticos (INPA) pela ajuda nas mais diversas atividades e pelas palavras de incentivo, agradeço ao Otávio Peleja, Fábio Cunha, João Henrique (minhoca), Graziela Balassa, Bruno Lima, Sarah Py-Daniel e em especial Adry Trindade, pela amizade e parceria nos trabalhos de campo.

Ao professor Marlisson Feitosa e sua esposa Elizangela Rebelo, pelo carinho e auxílio a minha viagem para Manaus.

Ao Tio Abel e Tia Ray, por sempre se preocuparem comigo, pelo carinho e pela apoio quando mudei para Manaus.

Ao Carlos Santa Brígida, Mara, Maianne e o Igor, pelo carinho e por me receberem em sua casa nos primeiros meses em Manaus. Em especial ao meu querido primo de coração Fernando, pela amizade.

Ao professor Tony Braga, por me deixar morar em sua casa em Manaus e sempre está disposto a ajudar de alguma forma.

A Ligia Amazonas, pela companhia e amizade pelo tempo que moramos juntas.

Aos amigos de Santarém, Raianny, Luciana, Thuanny, Ana Paula, Leomara, Cárlison, Suzane e Mara pela amizade que foi fundamental para superar a distância de casa.

A minhas queridas amigas Andréia Aguiar e Jackeline Palma, que apesar da distância permanecem sempre presentes, por todo o carinho e amizade que foram fundamentais nessa etapa da minha vida.

Aos amigos e companheiros de turma (BADPI 2012), pelo convívio, apoio e amizade tão valiosos durante esses dois anos longe de casa. Em especial agradeço a Paulinha, Suzanne e Dani, pelo carinho, amizade e momentos divertidos que passamos juntas. Ao Murilo pela força e ajuda nas minhas dúvidas com as análises estatísticas.

Ao Joselito, Vera e Joci, pelo incentivo e por me receberem como parte da família.

A minha família, pelo carinho, apoio e confiança em meu trabalho. Em especial agradeço: a minha mãe Rosenira, ao Antônio, Tio Arlindo, minhas irmãs Caroline e Aline, meu irmão Galder, as minhas primas Andrezza e Alexandra.

Ao Jefferson, pelo carinho, amor, companheirismo, auxílio nos trabalhos de campo e por suportar meus ataques de desespero quando o "MERX" resolvia não colaborar com as análises.

Dessa forma, para a realização desse trabalho foi necessário contar com o auxílio, carinho e amizade de muitas pessoas, além de ter que lidar com a saudade e a perda de uma pessoa querida, por isso agradeço imensamente a todos que apoiaram, incentivaram e contribuíram de alguma forma.

Muito Obrigada!

“O homem nasce para aprender, aprender tanto quanto a vida lhe permita.”

Guimarães Rosa

RESUMO

Os igarapés de terra firme da Amazônia central são ecossistemas aquáticos únicos, pois são estruturalmente e funcionalmente diferentes dos grandes rios amazônicos. Apresentam pulsos de inundação multimodais, em escala de tempo curto e imprevisível, e são influenciados pelas condições pluviométricas locais. Os ciclos biogeoquímicos nestes sistemas são quase desconhecidos. Uma vez que estes sistemas são relativamente imprevisíveis, os estudos em longo prazo são necessários para compreender a sua funcionalidade. Este trabalho objetivou investigar o papel do tipo de solo sobre a exportação e bioacumulação de metilmercúrio (MeHg) em igarapés de terra firme na Amazônia Central. Amostras de água para determinação de MeHg e variáveis limnológicas foram coletadas mensalmente durante 13 meses (Outubro de 2012 a Outubro de 2013) em dois igarapés de 1ª ordem drenados por solos distintos (podzol hidromórfico/Igarapé da Campina e latossolo amarelo/Igarapé Barro Branco) em reservas biológicas naturais na Amazônia central. Macroinvertebrados e peixes para determinação de mercúrio total (HgT) foram coletados em Abril de 2012 nos dois locais de coleta. As concentrações de MeHg na água variaram entre 0,04 e 0,50 ng/L no Igarapé da Campina e entre 0,02 e 0,04 ng/L no Igarapé Barro Branco. Em ambos os igarapés amostrados, as concentrações de MeHg foram negativamente correlacionadas com as concentrações de carbono orgânico dissolvido, e positivamente correlacionada com a condutividade elétrica. As características físicas dos solos das duas microbacias e a interação do mercúrio com a matéria orgânica influenciou a exportação desse elemento químico para o ambiente aquático e, conseqüentemente, sua disponibilização para as bactérias metiladoras. A exportação de MeHg foi maior na estação chuvosa nos dois igarapés, provavelmente devido à lixiviação do solo, inundações laterais e hidromorfismo do solo durante este período, processos propícios a exportação do mercúrio e metilação. As concentrações de HgT foram maiores no Igarapé da Campina quando comparadas às do Barro Branco em organismos onívoro (*Macrobrachium* spp.) e carnívoro (*Erythrinus erythrinus*). Entretanto, as concentrações em insetívoro alóctone (*Pyrrhulina* cf. *brevis*) foram semelhantes entre as duas microbacias. As concentrações de HgT nos onívoros e carnívoros, que se alimentavam de itens de origem aquática, refletiu as diferenças de MeHg entre os igarapés, enquanto insetívoros, alimentando-se de itens de origem alóctones, não. A dinâmica do metilmercúrio em igarapés foi influenciada pelas características físicas dos solos da bacia e pela sazonalidade das chuvas local.

ABSTRACT

Upland forest streams of the Central Amazon are unique aquatic systems that are structurally and functionally different from larger rivers. These small streams have short, unpredictable and multimodal flood-pulses that are influenced by local rainfall. The biogeochemical cycles in these systems are almost unknown. Since these systems are relatively unpredictable, long term studies are needed to comprehend their functionality. This study aimed to investigate the role of soil type on the export and bioaccumulation of methyl mercury (MeHg) in upland forest streams of the Central Amazon. Limnological measurements and water samples for MeHg analyses were collected monthly from October 2012 to October 2013 in two headwater streams drained by different kind of soils (podzol/Igarapé da Campina and latossolo/Igarapé Barro Branco) in natural biological reserves in the Central Amazon. Macroinvertebrates and fish for total mercury (THg) determination were collected in April 2012 in both streams. MeHg concentrations in water varied from 0.04 to 0.50 ng/L in the Igarapé da Campina and between 0.02 and 0.04 ng/L in Igarapé Barro Branco. In both sampled streams, MeHg concentrations were negatively correlated with dissolved organic carbon concentrations, and positively correlated with electric conductivity. Physical soil characteristics of the basins and the interaction between mercury and organic matter influenced export mercury to the aquatic system and, consequently, its availability to methylating bacteria. In both streams, MeHg export was highest during the rainy season, probably due to soil leaching, lateral flooding and soil hydromorphism during this period, processes conducive to mercury export and methylation. THg concentrations in omnivorous (*Macrobrachium* spp.) and carnivorous (*Erythrinus erythrinus*) organisms were higher in Igarapé da Campina than those in Igarapé Barro Branco. However, concentrations in insectivorous allochthonous (*Pyrrhulina* cf. *brevis*) were similar in both basins. The THg levels in omnivores and carnivores, which fed on aquatic food items, reflected the MeHg differences between streams while insectivores, feeding on allochthonous food items, did not. Methyl mercury dynamics in streams were influenced by the physical characteristics of basin soils and by local rainfall seasonality.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
OBJETIVOS.....	22
Objetivo Geral.....	22
Objetivos específicos.....	22
MATERIAL E MÉTODOS.....	23
Área de estudo.....	23
Reserva Biológica da Campina.....	24
Reserva Florestal Adolpho Ducke.....	25
Delineamento experimental.....	26
Amostragem de Campo.....	26
Coleta de Água.....	26
Coleta da Ictiofauna e Macroinvertebrado.....	28
Análises Laboratoriais.....	30
Análise dos dados.....	32
Metilmercúrio em água superficial.....	32
Bioacumulação de mercúrio total em peixe e macroinvertebrado.....	32
RESULTADOS.....	34
Estrutura física e características Limnológicas dos igarapés amostrados.....	34
MeHg nas águas superficiais dos igarapés amostrados.....	34
Influência da variação temporal e do tipo de solo nas concentrações de MeHg na água superficial.....	35
Relações entre variáveis limnológicas e MeHg nas águas superficiais dos igarapés.....	36
Exportação de MeHg.....	38
Bioacumulação nos organismos aquáticos.....	40
Macroinvertebrado: Macrobrachium spp.....	40

Peixe Onívoro: <i>Pyrrhulina</i> cf. <i>brevis</i>	42
Peixe Carnívoro: <i>Erythrinus erythrinus</i>	42
DISCUSSÃO	46
Metilmercúrio nos igarapés	46
Mercúrio total na biota aquática	49
CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Média±desvio padrão dos parâmetros limnológicos dos igarapés amostrados.....	34
---	----

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Localização dos igarapés amostrados (Igarapé da Campina e Igarapé Barro Branco). Ambos estão ao norte da cidade de Manaus, Amazonas, Brasil. Imagem mostrando relevo derivado do SRTM-NASA. **Fonte:** Embrapa Monitoramento por Satélite, (<http://www.relevobr.cnpm.embrapa.br>) (Abril, 2014).23
- Figura 2:** Igarapé da Campina em dois períodos distintos. A- Estação Chuvosa e B- Estação Seca. Fotos: Moema Vasconcelos.25
- Figura 3:** Igarapé do Barro Branco em dois períodos distintos. A- Estação Chuvosa B- Estação Seca. Fotos: Moema Vasconcelos.26
- Figura 4:** Procedimentos de coleta de amostras de água para análise de metilmercúrio (MeHg) seguindo o protocolo “Mão suja-mão limpa” EPA 1669 (1996). Fotos: Adry Trindade.27
- Figura 5:** Procedimentos de coleta da biota aquática (peixe e camarão). A- Pesca ativa com puçá; B- Pesca passiva com armadilha tipo covó; C- armadilhas feitas com garrafa pet e D- seleção dos indivíduos usados no estudo. Fotos: Moema Vasconcelos29
- Figura 6:** Procedimentos de triagem e extração de material para as análises de mercúrio total.29
- Figura 7:** Espécies de peixes e camarões avaliadas quanto às concentrações de mercúrio total. **A-** *Macrobrachium nattereri*; **B-** *Macrobrachium cf. inpa*; **C-** *Pyrrhulina cf. brevis* e **D-** *Erythrinus erythrinus*. Fotos: Jefferson Sodré.30
- Figura 8:** Variação temporal nas concentrações de metilmercúrio (MeHg) na água superficial dos igarapés, duas microbacias localizadas na Amazônia central.35
- Figura 9:** Concentração de metilmercúrio (MeHg) em diferentes estações do ano e igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos). Letras diferentes correspondem a diferenças estatísticas.36
- Figura 10:** Correlação parcial das concentrações de metilmercúrio (MeHg) na água com variáveis limnológicas da água superficial do Igarapé da Campina. COD: Carbono orgânico dissolvido.37

Figura 11: Correlação parcial das concentrações de metilmercúrio (MeHg) na água com variáveis limnológicas da água superficial do Igarapé Barro Branco. COD: Carbono orgânico dissolvido.....	38
Figura 12: Exportação de metilmercúrio (MeHg) em diferentes estações do ano e igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos). Letras diferentes correspondem a diferenças estatísticas.	39
Figura 13: Correlação entre a exportação média mensal de metilmercúrio (MeHg) e a vazão dos igarapés. A- Igarapé da Campina e B-Igarapé Barro Branco.	40
Figura 14: Média da concentração de mercúrio total em tecido muscular de <i>Macrobrachium spp.</i> em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).	41
Figura 15: Relação entre o mercúrio total (HgT) e o comprimento do cefalotórax de <i>Macrobrachium spp.</i> em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).	41
Figura 16: Relação entre mercúrio total (HgT) e comprimento padrão de <i>Pyrrhulina cf. brevis</i> em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).	42
Figura 17: Média da concentração de mercúrio total (Hg total) em tecido muscular de <i>Erythrinus erythrinus</i> em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).	43
Figura 18: Relação entre mercúrio total (THg) e comprimento padrão no tecido muscular de <i>Erythrinus erythrinus</i> em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).	44
Figura 19: Concentração de mercúrio total (HgT) nos diferentes níveis tróficos em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da	

Campina predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco predominantemente latossolos).45

INTRODUÇÃO

A região Amazônica é formada por uma diversidade de rios e lagos, assim como uma densa rede de pequenos igarapés (Junk *et al.*, 1983). Esses igarapés geralmente apresentam altas concentrações de oxigênio dissolvido e águas ácidas, devido à baixa concentração de carbonatos dissolvidos e, em alguns casos, à presença de compostos húmicos e fúlvicos (Walker, 1995; Mendonça *et al.*, 2005). São encobertos pelo dossel da floresta de terra firme, que impede a penetração de luz no sistema, resultando em baixa produção primária, e reduzida biomassa de algas e macrófitas aquáticas (Walker, 1995; Santos e Ferreira, 1999). A floresta ripária apresenta grande importância como fonte de energia, principalmente na forma de material vegetal e invertebrados terrestres para sustentação da cadeia trófica nesses igarapés (Walker, 1991; Lowe-McConnell, 1999).

Os igarapés de terra firme apresentam pulsos de inundação multimodais, em escala de tempo muito curto e geralmente imprevisível, pois são influenciados pelas condições pluviométricas locais (Walker, 1995; Pazin *et al.*, 2006). Chuvas fortes resultam no aumento imediato do volume de água do igarapé, muitas vezes ultrapassando o limite do canal e atingindo a floresta ripária, aumento da turbidez da água, e o espalhamento dos bancos de liteira ao longo do curso dos igarapés (Pazin *et al.*, 2006). Essas características peculiares tornam os igarapés ecossistemas aquáticos únicos, estruturalmente e funcionalmente diferentes dos grandes rios amazônicos. Grande parte dos estudos de biogeoquímica na região são realizados em grandes rios, especialmente devido à facilidade de acesso a estes ambientes. Os igarapés, por sua vez, são menos estudados e conhecidos biogeoquimicamente porque o acesso muitas vezes é difícil, e a imprevisibilidade no sistema faz com que sejam necessários estudos de longa duração para compreender seu funcionamento.

Os ciclos biogeoquímicos na região amazônica ainda são pouco compreendidos, principalmente quando se trata de estudos referentes a ecossistemas de igarapés. O mercúrio (Hg) é alvo de estudos em ambientes lacustres e fluviais, desde a década de 80, pelo fato da exploração dos garimpos na região amazônica (Lacerda, 1997).

O mercúrio ocorre naturalmente em diversos compartimentos ambientais: litosfera, atmosfera, hidrosfera e biosfera (Azevedo, 1993), é um elemento extremamente tóxico e pode passar através da cadeia alimentar devido à bioacumulação e biomagnificação. Devido a estas características, é um elemento que desperta grande interesse em estudos, principalmente quanto à sua mobilidade no ambiente (Hylander e Meili, 2003; Morel *et al.*, 1998). O

mercúrio entra nos ecossistemas aquáticos principalmente na forma inorgânica Hg^{2+} , mas pode ser transformado na forma orgânica CH_3Hg^+ , através de uma reação de transferência de um grupamento metil para o mercúrio inorgânico pelo processo denominado metilação. Essa transformação pode ser biótica, ocorrendo por intermédio principalmente de bactérias sulfatoredutoras (Compeau e Bartha, 1985), ou abiótica, através de uma reação não-enzimática de transferência do grupamento metil para o mercúrio. Esta transferência pode ocorrer por via fotoquímica ou interação com substâncias húmicas e fúlvicas presentes nos corpos d'água. Quando comparada à metilação biótica, a abiótica apresenta uma taxa de metilação menor (Nascimento e Chasin, 2001; Miranda *et al.*, 2007).

O metilmercúrio (MeHg) é a forma de Hg mais tóxica encontrada em ambientes aquáticos, devido à sua grande afinidade com os grupamentos sulfidrila e hidroxila das proteínas solúveis em lipídios, o que facilita a sua penetração através das membranas celulares. Dessa forma, esta espécie química tende a acumular mais nos organismos aquáticos e biomagnificar através dos níveis tróficos (Padovani *et al.*, 1996).

Em alguns estudos da dinâmica do Hg em riachos da zona temperada (Balogh *et al.*, 2003; Brigam *et al.*, 2009; Chasar *et al.*, 2009), as concentrações de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio na água foram correlacionadas positivamente às concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e ao escoamento superficial das bacias hidrográficas (Brigam *et al.*, 2009). Nestes mesmos riachos temperados, as concentrações de Hg total em peixes predadores e pastadores e as de MeHg em invertebrados foram correlacionadas positivamente às concentrações de MeHg, Hg total e COD na água (Chasar *et al.*, 2009). Os autores sugerem que a bioacumulação por mercúrio em peixes predadores provavelmente é determinada pelo MeHg disponível para a absorção na base da cadeia alimentar e não por diferenças na posição trófica dos organismos (Chasar *et al.*, 2009).

Nos ambientes aquáticos amazônicos, características físicas e químicas como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e COD vem sendo apontadas como fatores importantes na bioacumulação do Hg por influenciar no processo de metilação (Kasper *et al.*, 2007; Miranda *et al.*, 2007). Na região amazônica, foram observadas correlações de pH e COD com as concentrações de mercúrio em peixes predadores não-migratórios (Belger e Forsberg, 2006) e em cabelos de populações ribeirinhas que se alimentam predominantemente de peixes (Silva-Forsberg *et al.*, 1999).

Estudos realizados em rios, lagos e reservatórios próximos a garimpos de ouro, confirmaram a existência de altas concentrações de Hg em peixes predadores e cabelos de ribeirinhos (Malm *et al.*, 1990, 1995, 1997, Boischio *et al.*, 1995, Padovani *et al.*, 1996, Porvari, 1995, Palheta e Taylor, 1995; Lebel *et al.*, 1997). No entanto, trabalhos em regiões sem o registro de atividades garimpeiras também encontraram altas concentrações de Hg, sugerindo que parte do mercúrio encontrado na região amazônica é de origem natural (Forsberg *et al.*, 1995; Silva-Forsberg *et al.*, 1999; Fadini e Jardim, 2001).

Os solos têm sido destacados como uma importante fonte natural de mercúrio para os ecossistemas aquáticos e a podzolização como o principal mecanismo controlador da exportação para esses ambientes (Zeidemann, 1998, Roulet *et al.*, 1998, Silva-Forsberg *et al.*, 1999; Fadini e Jardim, 2001). Roulet *et al.* (1998) encontraram altas concentrações de mercúrio em solos na bacia do rio Tapajós e estimaram que mais de 97% deste mercúrio era de origem natural. Fadini e Jardim (2001) também detectaram altas concentrações de mercúrio nos solos e nas águas fluviais da bacia do rio Negro, e consideraram o solo como o maior reservatório regional deste metal. Investigando os estoques e a dinâmica do mercúrio em solos da bacia Rio Negro, Zeidemann (1998) obteve resultados que apoiam a hipótese de que a podzolização é o principal processo controlador da liberação e exportação de Hg para os sistemas aquáticos. Esses resultados apoiam a hipótese de que os solos são o principal reservatório de mercúrio na região amazônica e que a podzolização é o processo controlador da liberação e exportação de Hg para o sistema fluvial.

Na Amazônia Central, predominam os solos argilosos extremamente antigos, com alta capacidade de reter e acumular mercúrio durante muitos anos. O mercúrio nesses solos se encontra complexado com a matéria orgânica ou então adsorvido às superfícies minerais, principalmente argila e oxi-hidróxidos (Roulet *et al.*, 1998; Peleja, 2007). O mercúrio é transportado para os solos via deposição atmosférica seca ou úmida. A quantidade acumulada depende do histórico da deposição e da dinâmica do mercúrio no solo (Zeidemann, 1998). Os solos são considerados um sumidouro para o Hg atmosférico e assim servem de reservatórios naturais desse metal no ecossistema terrestre (Zeidemann, 1998), exercendo assim uma importante função no ciclo biogeoquímico desse metal, como receptor/emissor de Hg para os compartimentos atmosfera e hidrosfera.

A bacia hidrográfica amazônica é composta de diversos tipos de solos que apresentam condições físico-químicas diferentes. Em alguns casos, essas diferenças podem influenciar a

especiação e dinâmica do mercúrio presente. Solos bem drenados com alto teor de argila, como os latossolos, adsorvem e retém os complexos organomercúricos melhor do que solos mal drenados, anóxicos e arenosos, como os podzóis hidromórficos (Zeidemann, 1998; Oliveira *et al.*, 2007). As águas intersticiais nos solos hidromórficos também são caracterizados por baixo pH e elevadas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos que, segundo Forsberg *et al.*, (1995), pode promover o intemperismo químico (podzolização) e a metilação resultando numa maior exportação do Hg total e MeHg destes ambientes.

A influência do tipo de solo sobre o estoque de Hg no solo e a exportação de Hg total para o sistema fluvial foi investigado em duas microbacias na Amazônia central, uma composta predominantemente de latossolos e uma de podzóis hidromórficos (Peleja, 2007). O menor estoque de mercúrio no solo e a maior taxa de exportação de Hg total foram encontrados na bacia drenando podzóis hidromórficos, confirmando o papel deste tipo de solo e da podzolização na mobilização de Hg total nestes ambientes. Isso também foi evidente na maior concentração de Hg total encontrada nas águas pretas do igarapé drenando o podzol (Peleja, 2007). Entretanto, a influência do tipo de solo sobre a dinâmica de metilmercúrio nos sistemas fluviais e sua bioacumulação na biota aquática ainda não foi investigada.

Em igarapés amazônicos de terra firme, estudos sobre o ciclo do mercúrio são escassos e a dinâmica de MeHg ainda não foi investigada. O presente estudo visa contribuir com o conhecimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio na região amazônica, investigando o papel do tipo de solo sobre a exportação de MeHg para as águas superficiais dos igarapés, e a bioacumulação do HgT na biota aquática (peixe e camarão) em duas microbacias localizadas em reservas biológicas na Amazônia Central (Reserva Florestal Adolpho Ducke e Reserva Biológica da Campina).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Investigar o papel do tipo de solo sobre a exportação e bioacumulação de metilmercúrio em igarapés de terra firme na Amazônia Central.

Objetivos específicos

- ✓ Investigar a influência do tipo de solo (podzol hidromórfico *versus* latossolo amarelo) sobre a concentração e exportação anual de MeHg em dois igarapés de terra firme na Amazônia Central.
- ✓ Investigar a variação temporal na concentração e exportação de MeHg na água em dois igarapés com solos distintos (podzol hidromórfico e latossolo).
- ✓ Investigar a relação do pH, oxigênio dissolvido, condutividade e carbono orgânico dissolvido, com as concentrações de MeHg na água dos igarapés.
- ✓ Investigar a influência das concentrações de mercúrio da água em dois igarapés sob solos distintos (podzol hidromórfico e latossolo) sobre as concentrações de Hg na biota aquática (peixe e camarão).

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

O estudo foi conduzido em duas microbacias da Amazônia Central, que apresentam diferentes tipos de vegetação, solo e água, localizadas na Reserva Biológica da Campina (Igarapé da Campina) e na Reserva Florestal Adolpho Ducke (Igarapé Barro Branco), ambas sob a coordenação do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA (Figura 1). Os dois igarapés amostrados no estudo se encontram em reservas naturais e preservadas, sem a interferência de atividades antrópicas.

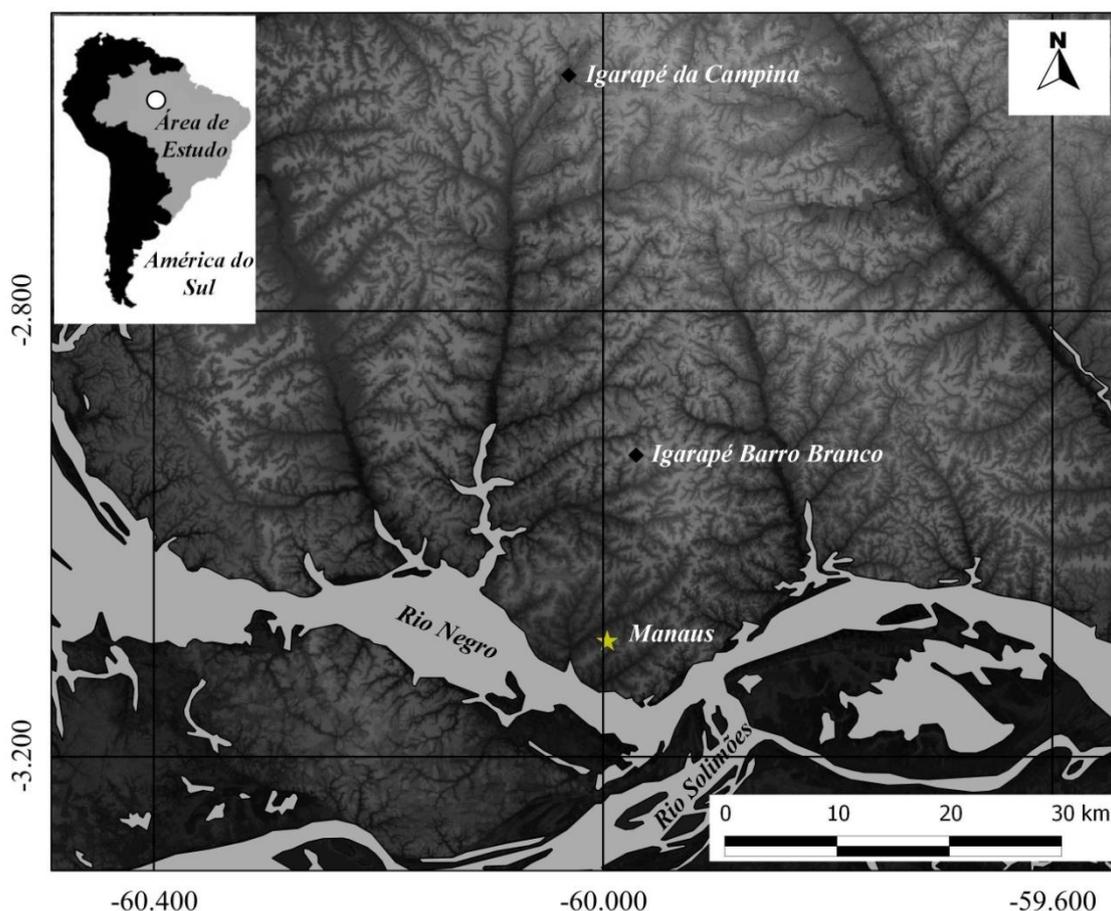


Figura 1: Localização dos igarapés amostrados (Igarapé da Campina e Igarapé Barro Branco). Ambos estão ao norte da cidade de Manaus, Amazonas, Brasil. Imagem mostrando relevo derivado do SRTM-NASA. **Fonte:** Embrapa Monitoramento por Satélite, (<http://www.relevobr.cnpm.embrapa.br>) (Abril, 2014).

Reserva Biológica da Campina

A Reserva Biológica da Campina (RBC) compreende uma área de 900 ha, localizada no km 45 da BR-174 sentido Manaus - Presidente Figueiredo, (Fernandes *et al.*, 2012). Caracteriza-se por apresentar três tipos de vegetação: floresta de campina, floresta de campinarana e floresta de terra-firme. A precipitação anual é de aproximadamente 2600 mm com uma estação chuvosa de Dezembro a Maio e uma estação seca de Junho a Novembro, e a temperatura média varia entre 26 a 27° C (Pimentel, 1999). Predominam os solos podzólicos em manchas de areia branca (Storti *et al.*, 2011).

Podzóis são solos cinza esbranquiçados, clareado por ácidos orgânicos, sobrepondo um horizonte marrom escuro ou preto com húmus iluviados. Podzolização é uma combinação de processos, que inclui movimento de complexos de metal-húmico solúveis para fora da superfície do solo a uma maior profundidade e a subsequente acumulação de Alumínio (Al) e Ferro (Fe) em um horizonte espódico. Durante a formação de podzóis, complexos de Al, Fe e compostos orgânicos migram da superfície do solo para o horizonte iluvial transportados pela água das chuvas. Em podzóis hidromórficos a matéria orgânica dissolvida ligada ao Al geralmente é transportada lateralmente, o transporte vertical no solo é limitado pela presença do lençol freático. Esses tipos de solos estão associados a rios de água preta e lagos em zonas temperadas e tropicais. Na bacia amazônica, ocorrem predominantemente na porção norte e ao longo da bacia do Rio Negro (Do Nascimento *et al.*, 2004; Quesada *et al.*, 2011).

O Igarapé da Campina é um tributário de primeira ordem de água preta e ácida com bacia de drenagem <1 km². No local de coleta, o canal do igarapé é <30 cm de profundidade, exceto onde são formadas pequenas poças, o fundo é arenoso e é encoberto pelo dossel da floresta de terra-firme (Figura 2). Na porção superior do relevo da reserva, o curso d'água do igarapé é composto por um complexo sistema de múltiplos canais e áreas marginais temporariamente alagáveis no período de maior pluviosidade da região. Nas margens do igarapé, um complexo sistema de poças laterais é formado. Esse ambiente marginal (poças e alagados) parece ser mais estável ao longo do ano na Reserva da Campina quando comparado ao observado na Reserva Adolpho Ducke (obs. pess.).



Figura 2: Igarapé da Campina em dois períodos distintos. A- Estação Chuvosa e B- Estação Seca. Fotos: Moema Vasconcelos.

Reserva Florestal Adolpho Ducke

A Reserva Floresta Adolpho Ducke (RFAD) compreende uma área de 10.000 ha, localizada a noroeste da cidade de Manaus. Caracteriza-se como floresta tropical úmida de terra-firme (Mendonça *et al.*, 2005; Pazin *et al.*, 2006). A precipitação varia de 1800 a 2800 mm por ano, com estação chuvosa (Dezembro a Maio) e estação seca (Junho a Novembro). A altitude dentro da reserva varia de 40 a 120 m, e a temperatura média é de 26 °C (Ribeiro *et al.*, 1999; Pazin *et al.*, 2006). A maioria dos igarapés nasce dentro da reserva e o tipo de solo predominante na área da reserva é o latossolo amarelo nos platôs e solos arenosos (podzóis e areias) nos baixios (Ribeiro *et al.*, 1999; Mendonça *et al.*, 2005).

Latossolos são solos profundos e envelhecidos. Ocorrem em ambientes tropicais, onde o clima quente úmido favorece o intenso intemperismo e o estado avançado de desenvolvimento pedogenético, libera quantidades insignificantes de nutrientes. Em geral são solos profundos, bem drenados, de baixo teor de silte, baixa densidade de massa, com estrutura granular fina e muito fina, e uma condutividade hidráulica elevada, com considerável capacidade de acumular matéria orgânica do solo por meio de interações organo-

minerais. Embora apresente baixa capacidade volumétrica, são capazes de armazenar mais água quando comparados a outros tipos de solos tropicais, permitindo que as florestas possam manter suas atividades fisiológicas durante estações de seca prolongada. Na região amazônica são encontrados na região central e oriental (Quesada *et al.*, 2011).

O Igarapé Barro Branco tem águas claras e drena latossolos amarelos com podzolização leve. No local de coleta, o igarapé drena uma área de aproximadamente 1 km², tem largura média de 1 m, profundidade média e 50 cm, fundo arenoso e é completamente coberto pelo dossel da floresta de terra-firme (Figura 3). Nas margens dos igarapés, no período de maior pluviosidade, um complexo sistema de poças é formado. Porém, na estação seca essas poças desaparecem.



Figura 3: Igarapé do Barro Branco em dois períodos distintos. A- Estação Chuvosa B- Estação Seca. Fotos: Moema Vasconcelos.

Delineamento experimental

Amostragem de Campo

Coleta de Água

As amostras de água superficial foram coletadas mensalmente entre Outubro de 2012 e Outubro de 2013 nos dois igarapés estudados. Para as análises de MeHg, as amostras de água foram coletadas na superfície do igarapé, próximas ao centro do canal, estando o coletor posicionado sempre à jusante do local de coleta. As amostras foram armazenadas em garrafas de vidro cor âmbar com batoque de teflon (Figura 4). Logo após a coleta, as amostras foram preservadas pela adição de HCl, armazenadas e refrigeradas no escuro. Todos os procedimentos seguiram as técnicas descritas no método EPA 1669 (1996).



Figura 4: Procedimentos de coleta de amostras de água para análise de metilmercúrio (MeHg) seguindo o protocolo “Mão suja-mão limpa” EPA 1669 (1996). Fotos: Adry Trindade.

Para a análise do carbono orgânico dissolvido (COD), foram coletadas amostras de água em frasco de polietileno de 250 ml, pré-lavados com HCl 10%. As amostras foram filtradas utilizando filtros de fibra de vidro GF/F 47 mm (pré-queimados a 450 °C por 1 h) e armazenados em frascos de 20 ml (pré-queimados 400 °C por 1 h) com tampas revestidas com Teflon.

As variáveis limnológicas foram avaliadas após as coletas de água para análise de MeHg e COD. Condutividade, pH, temperatura da água e oxigênio dissolvido foram mensuradas *in situ* com aparelhos portáteis. Em três pontos equidistantes no trecho, foi estimada a velocidade da correnteza, registrando o tempo que uma bolinha plástica levava para percorrer dois metros na superfície da água. A largura do canal foi medida com trena; e a profundidade no centro do canal. A vazão (m^3/s) foi calculada a partir da multiplicação dos valores médios de velocidade, profundidade e largura.

Os resultados de MeHg obtidos na água superficial dos igarapés são expressos em concentração volumétrica (ng de MeHg/L de amostra). O valor da exportação de MeHg da bacia de drenagem através do igarapé foi obtido a partir do produto das concentrações em ng/L, pela vazão do igarapé em m^3/s , pelos segundos do mês e divididos pela área de drenagem das microbacias (m^2), expresso em μg de MeHg/ m^2 /mês, conforme o modelo que se segue:

$$\text{Exportação de MeHg } (\mu\text{g MeHg/m}^2/\text{mês}) = \frac{(\text{Vazão do igarapé m}^3/\text{s}) \cdot [\text{ng/L de MeHg}] \cdot (\text{segundos do mês})}{\text{Área da bacia de drenagem (m}^2)}$$

Para a delimitação das áreas de drenagens das microbacias a montante dos pontos de coleta em m², utilizaram-se os recursos técnicos do Sistema de Informações Geográficas (SIG) pelo Global Mapper (LLC), mediante o modelo de elevação digital gerado pelo SRTM (Shuttle Radar Topographic Missão, NASA), com resolução espacial de 90 m e precisão vertical de 1m localmente e 4m globalmente. A área da bacia de drenagem do Igarapé Barro Branco é de 1.082.818 m² e a do Igarapé da Campina 265.595 m².

Coleta da Ictiofauna e Macroinvertebrado

Ictiofauna (*Erythrinus erythrinus* e *Pyrrhulina* cf. *brevis*) e macroinvertebrado (*Macrobrachium* spp.) foram coletados para análise de mercúrio total (HgT) em uma única campanha de amostragem em Abril de 2013 (período chuvoso) nos dois igarapés estudados. As concentrações de mercúrio no músculo das amostras biológicas (peixes e camarões) variam menos do que às observadas nas águas superficiais. O tecido muscular destes organismos permite uma avaliação integrada das concentrações de mercúrio do local amostrado. Isso justifica a realização de uma única coleta para biota e coletas mensais para as amostras de água.

Peixes e camarões foram coletados ativamente utilizando rapiché ou puçá e de forma passiva utilizando armadilhas do tipo covo fabricadas com garrafa pet de 2 L para ambos ambientes estudados. Os peixes coletados foram temporariamente mantidos vivos em sacos plásticos e bandejas com água do igarapé (Figura 5). Ao final da coleta, os peixes capturados foram identificados até o nível de espécie, com auxílio de fotografias e guias de identificação, as espécies de interesse foram separadas e as demais espécies capturadas foram devolvidas ao igarapé. Posteriormente, foram medidos o comprimento total (CT), comprimento padrão (CP) e peso total. Amostras de músculo branco dorsolateral sem pele foram retiradas dos peixes e acondicionadas congeladas em eppendorfs (previamente lavados com HCl 10%) (Figura 6).



Figura 5: Procedimentos de coleta da biota aquática (peixe e camarão). A- Pesca ativa com puçá; B- Pesca passiva com armadilha tipo covão; C- armadilhas feitas com garrafa pet e D- seleção dos indivíduos usados no estudo. Fotos: Moema Vasconcelos

Os camarões coletados foram mantidos resfriados até a identificação realizada com o auxílio de especialista (Dr. Célio Magalhães-INPA). Foram mensurados comprimento do cefalotórax (CC) e peso de cada indivíduo. A fim de obter uma amostra homogênea e composta principalmente por tecido muscular abdominal, foram descartados o cefalotórax e o exoesqueleto e, posteriormente os organismos foram congelados até o momento das análises (Figura 6).

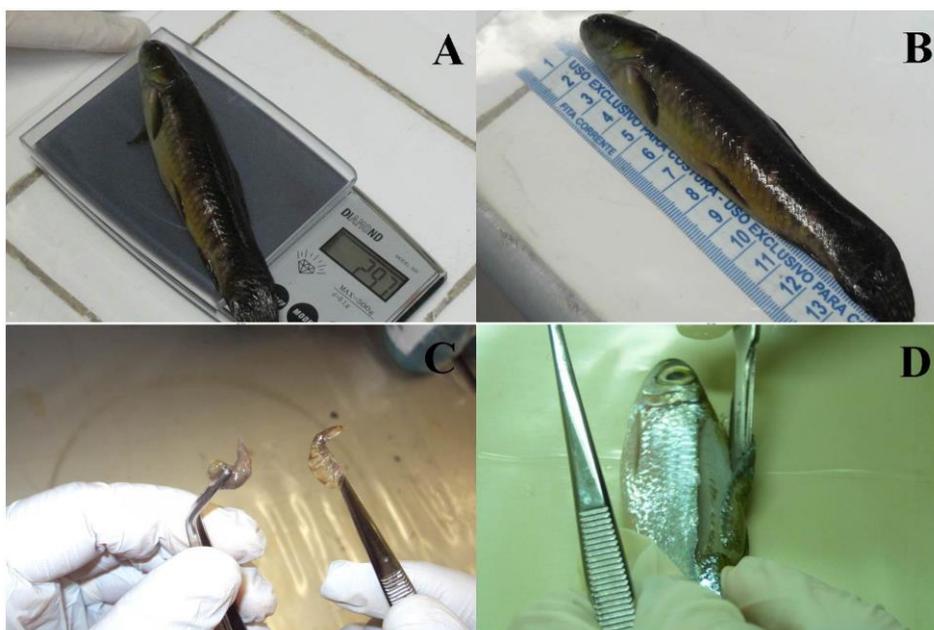


Figura 6: Procedimentos de triagem e extração de material para as análises de mercúrio total.

Análises de Hg total em peixes foram limitadas à duas espécies, *Erythrinus erythrinus* (RBC n= 11 e RFAD n= 9) e *Pyrrhulina cf. brevis* (RBC n=15 e RFAD n= 16), por apresentarem importantes características como: alta abundância nos dois igarapés estudados, e hábitos alimentares e nível trófico distintos. Foram coletadas três espécies de camarões *Macrobrachium nattereri*; *Macrobrachium inpa* e *Macrobrachium cf. inpa*. As espécies coletadas não foram similares entre as duas áreas de estudo, dessa forma, os camarões são avaliados no presente estudo em nível de gênero. Foram analisados n= 28 espécimes para a RBC e n= 22 para a RFAD (Figura 7).



Figura 7: Espécies de peixes e camarões avaliadas quanto às concentrações de mercúrio total. **A-** *Macrobrachium nattereri*; **B-** *Macrobrachium cf. inpa*; **C-** *Pyrrhulina cf. brevis* e **D-** *Erythrinus erythrinus*. Fotos: Jefferson Sodré.

Análises Laboratoriais

Amostras de água (não filtradas) foram analisadas quanto às concentrações de MeHg utilizando uma solução de APDC 1% na destilação das amostras. A amostra destilada foi então etilada para a formação do composto volátil metil-etil-mercúrio que foi adsorvido em uma coluna de Carbotrap e quantificado em Espectrômetro de Fluorescência Atômica à Vapor Frio (modelo MERX, Brooks Rand), seguindo a metodologia descrita em EPA 1630 (2001). As amostras de água foram analisadas em duplicata, e a exatidão foi verificada através da análise de amostras spike (recuperação de $93 \pm 22\%$, $n = 8$). O limite de detecção do método foi de $0,022 \text{ ng.L}^{-1}$, que corresponde à concentração média dos brancos mais três vezes o desvio padrão (Miller e Miller, 1994).

A cada 8 amostras destiladas, uma amostra do branco foi preparada, para verificar a ocorrência de possíveis contaminações durante o procedimento de análise das amostras. Também foram analisados brancos de campo, preparados durante a realização das coletas das

amostras de água, para verificar a ocorrência de possíveis contaminações das garrafas de coleta, dos procedimentos de campo e do ácido utilizado para a preservação da amostra. Todas as amostras de branco foram avaliadas de acordo com a metodologia descrita em EPA 1630 (2001).

A lavagem das garrafas para a coleta das amostras de água para MeHg seguiu um rigoroso protocolo de limpeza (EPA 1630, 2001). Em resumo, as garrafas foram lavadas com detergente neutro Extran 10%, seguida de uma solução de BrCl 1% (por 12 h), e com HCl 10% (por 48 h na estufa a 50°C). A solução ácida foi descartada, as garrafas lavadas com água ultra-pura e acondicionadas em dois sacos tipo zip.

O COD das amostras foi quantificado por combustão a alta temperatura com detecção do CO₂ em aparelho analisador de carbono total (TOC-V_{CPH}, Shimadzu) com precisão analítica de 0,01 mg.L⁻¹ (seguindo metodologia descrita por Belger e Forsberg, 2006). As amostras foram analisadas em duplicata.

As análises de Hg total em músculo de peixes e camarão foram realizadas pela extração do Hg total via digestão ácida, com ácidos nítrico e clorídrico (Pichet *et al.*, 1999). O mercúrio foi então quantificado utilizando Espectrofotometria de Fluorescência Atômica à Vapor Frio (CVAFS). Para avaliar a exatidão, foram realizadas análises de uma amostra certificada (DORM-3 do *National Research Council of Canada*). A precisão foi avaliada através da análise de 20% das amostras em duplicata. Somente foram consideradas as análises cujo coeficiente de variação entre as duplicatas foi menor que 10%. As amostras que não atingiram esse resultado foram refeitas.

A cada 30 amostras analisadas, dois brancos foram analisados e seus valores subtraídos dos resultados das amostras com a finalidade de eliminar possíveis contaminações, dos reagentes, vidrarias e do laboratório.

Para minimizar os riscos de contaminação, toda a vidraria utilizada na coleta da amostra (exceto as garrafas para coleta de água) e no laboratório foram previamente mantidas em HCl 10% por no mínimo 24 h, lavadas com água ultrapura (MilliQ) e secas em estufa.

Análise dos dados

Metilmercúrio em água superficial

Em função das características das bacias de drenagem de cada igarapé, as concentrações de MeHg e Hg total foram analisadas separadamente para posteriores análises comparativas entre os dois ambientes.

Para verificar a influência da variação temporal (estações seca e chuvosa) e tipo de solo (podzol hidromórfico/Campina e latossolo/Ducke) nas concentrações de MeHg nos igarapés e na exportação de MeHg das microbacias, foi realizada ANOVA de dois fatores. Teste *a posteriori* de Tukey foi aplicado para identificar diferenças significativas entre as variáveis. Para testar a normalidade e homocedasticidade dos dados, foram utilizados, respectivamente, teste de Shapiro-Wilk e de Levene. Quando foi necessário, os dados foram log transformados para atender as premissas de normalidade e homocedasticidade dos testes estatísticos aplicados. O nível de significância utilizado foi de $\alpha = 0,05$.

Para investigar a influência dos variáveis físico-químicas (pH, OD, condutividade, temperatura, COD, velocidade da correnteza e vazão) sobre as concentrações de MeHg nas águas superficiais foram feitas análises de regressão múltipla (forward stepwise). Análises separadas foram realizadas para as duas microbacias. A partir do modelo proposto pela regressão múltipla (forward stepwise), foram feitas regressões lineares múltiplas com as três variáveis selecionadas pelo modelo (pH, condutividade e COD), separadamente para cada igarapé.

Bioacumulação de mercúrio total em peixe e macroinvertebrado

Para investigar a influência das concentrações de mercúrio da água nos dois igarapés drenando solos distintos (podzol hidromórfico e latossolo) sobre as concentrações de HgT na biota aquática (peixe e camarão), foram inicialmente testados se tinha relação entre o peso e comprimento, tanto para os peixes quanto para macroinvertebrado. Quando estas correlações foram significativas, optou-se em incluir a variável do comprimento nas análises posteriores. Foram realizados testes t Student para verificar diferenças significativas entre o comprimento das mesmas espécies nas duas microbacias. No caso que detectamos diferenças significativas entre os comprimentos foi realizado análise de covariância (ANCOVA). Nas comparações que não apresentaram diferenças significativas entre os comprimentos (*Erythrinus erythrinus* e *Macrobrachium* spp.), foram realizados testes t de Student entre as concentrações de

mercúrio total nos dois ambientes. Foram testados a normalidade e homocedasticidade dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk e Levene. Quando foi necessário, os dados foram log transformados para atender as premissas de normalidade e homocedasticidade dos testes estatísticos aplicados. As análises foram realizadas ao nível de significância de $\alpha = 0,05$, por meio do programa *Statistica 7.0*.

RESULTADOS

Estrutura física e características Limnológicas dos igarapés amostrados

Os valores médios dos parâmetros limnológicos determinados no ponto de coleta no Igarapé da Campina e Igarapé Barro Branco estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Média±desvio padrão dos parâmetros limnológicos dos igarapés amostrados.

Parâmetros limnológicos	Igarapé da Campina	Igarapé Barro Branco
pH	4,0±0,27	4,4±0,27
Condutividade (µS)	33,3±5,76	13,0±3,16
Temperatura (°C)	25,2±0,38	25,2±0,30
Oxigênio dissolvido (mg/L)	4,89±0,73	6,5±0,44
Largura (m)	1,1±0,29	1,9±0,42
Profundidade (cm)	10,2±5,45	27,1±5,31
Velocidade (m/s)	0,08±0,07	0,32±0,12
Vazão (m ³ /s)	0,01±0,02	0,17±0,10
COD (mg/L)	16,8±4,35	4,5±1,71

MeHg nas águas superficiais dos igarapés amostrados

As concentrações de metilmercúrio na água superficial dos igarapés apresentaram uma média anual de 0,074±0,025 ng/L no Igarapé da Campina e 0,026±0,009 ng/L no Igarapé Barro Branco. Para o Igarapé da Campina, o resultado de concentração de MeHg na água coletada no mês de Dezembro foi omitido das análises estatísticas, pois apresentou valor atípico (0,498 ng/L) comparado aos demais meses amostrados (média 0,074 ng/L). No Igarapé Barro Branco, dos 13 meses de amostragem sete apresentaram valores de metilmercúrio inferiores ao limite de detecção (0,022 ng/L) pré-estabelecido neste estudo e, nestes casos, o valor utilizado nas análises estatísticas corresponde ao valor obtido nas análises em laboratório. As concentrações de metilmercúrio na água superficial apresentaram variação ao longo do ano para os dois igarapés amostrados (Figura 8). As concentrações médias de metilmercúrio na água superficial do Igarapé da Campina foram 0,094±0,024 ng/L

no período chuvoso e $0,061 \pm 0,015$ ng/L no período seco. Os respectivos valores para o Igarapé Barro Branco foram $0,035 \pm 0,005$ ng/L para o período chuvoso e $0,018 \pm 0,003$ ng/L para o período seco.

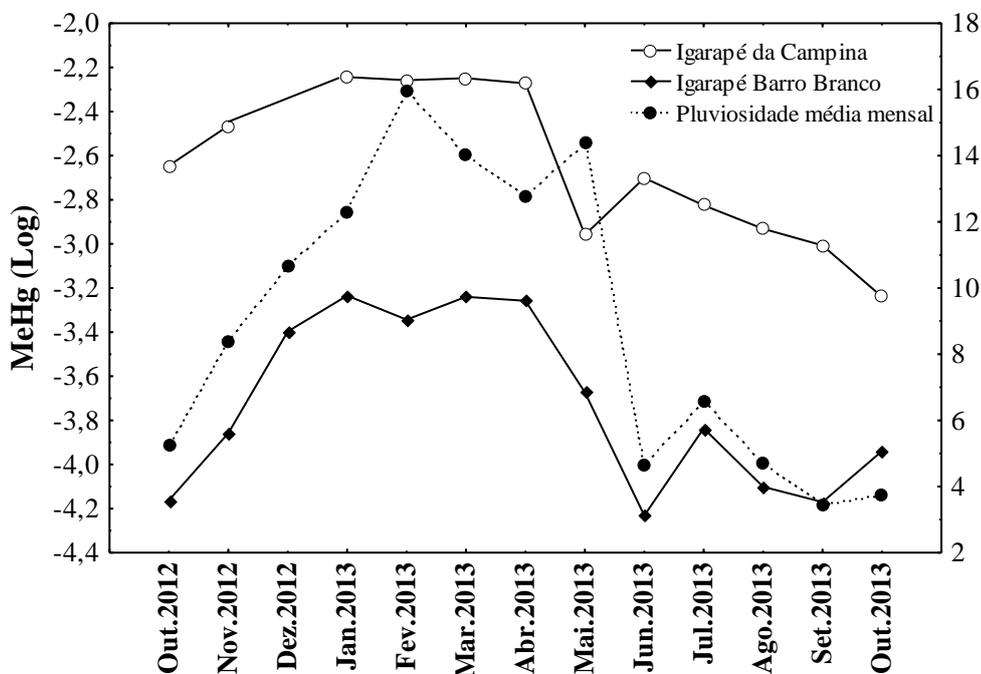


Figura 8: Variação temporal nas concentrações de metilmercúrio (MeHg) na água superficial dos igarapés e pluviosidade média mensal de duas microbacias localizadas na Amazônia central.

Influência da variação temporal e do tipo de solo nas concentrações de MeHg na água superficial.

Quando comparamos a interação entre os tipos de solo com as estações chuvosa e seca entre os igarapés estudados, não detectamos diferenças significativas para os valores de metilmercúrio na água superficial ($F_{1,20} = 1,7956$, $p = 0,19527$). Porém quando comparados sob influência dos tipos de solo (podzol e latossolo) e as estações (seca e chuva) foi detectado diferenças significativas: tipos de solo ($F_{1,20} = 126,03$, $p < 0,0001$); estações ($F_{1,20} = 34,152$, $p < 0,0001$). As concentrações de MeHg variaram significativamente entre as estações (Igarapé da Campina $p = 0,022$; Igarapé Barro Branco $p = 0,0004$), sendo a estação chuvosa a que apresentou maiores concentrações quando comparadas às da estação seca para as duas microbacias. O Igarapé da Campina apresentou maiores concentrações de MeHg na água

superficial nos dois períodos em relação ao Igarapé Barro Branco (chuvoso $p < 0,001$; seca $p < 0,001$; Figura 9).

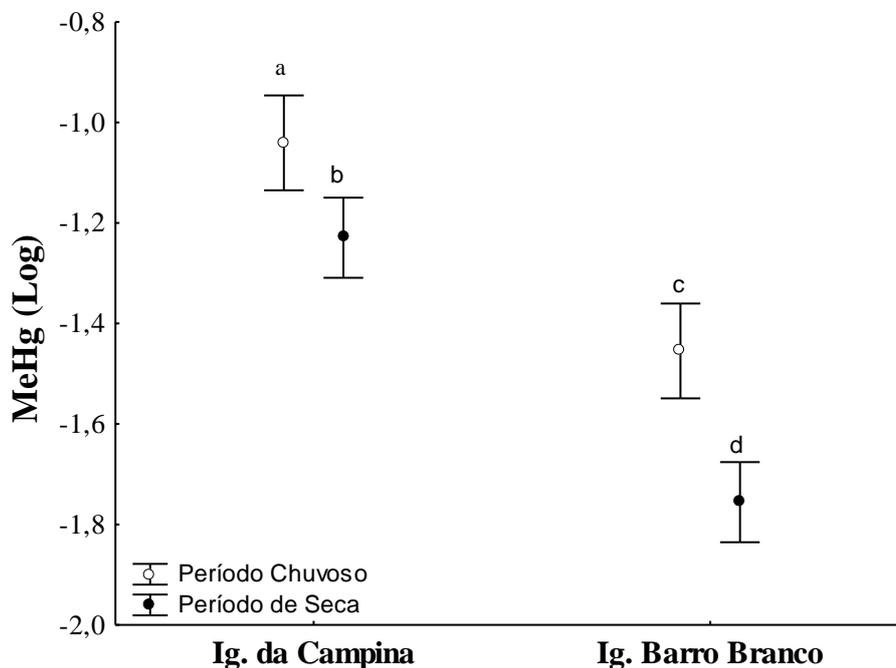


Figura 9: Concentração de metilmercúrio (MeHg) em diferentes estações do ano e igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos). Letras diferentes correspondem a diferenças estatísticas.

Relações entre variáveis limnológicas e MeHg nas águas superficiais dos igarapés.

As concentrações de MeHg no Igarapé da Campina foram correlacionadas positivamente com a condutividade e negativamente com COD e pH ($F=11,413$; $r^2=0,81$; $p=0,003$; Figura 10). No Igarapé Barro Branco, as concentrações de MeHg também foram correlacionadas positivamente com condutividade e negativamente com COD, mas o pH não apresentou correlação ($F=5,448$; $r^2=0,65$; $p=0,021$; Figura 11).

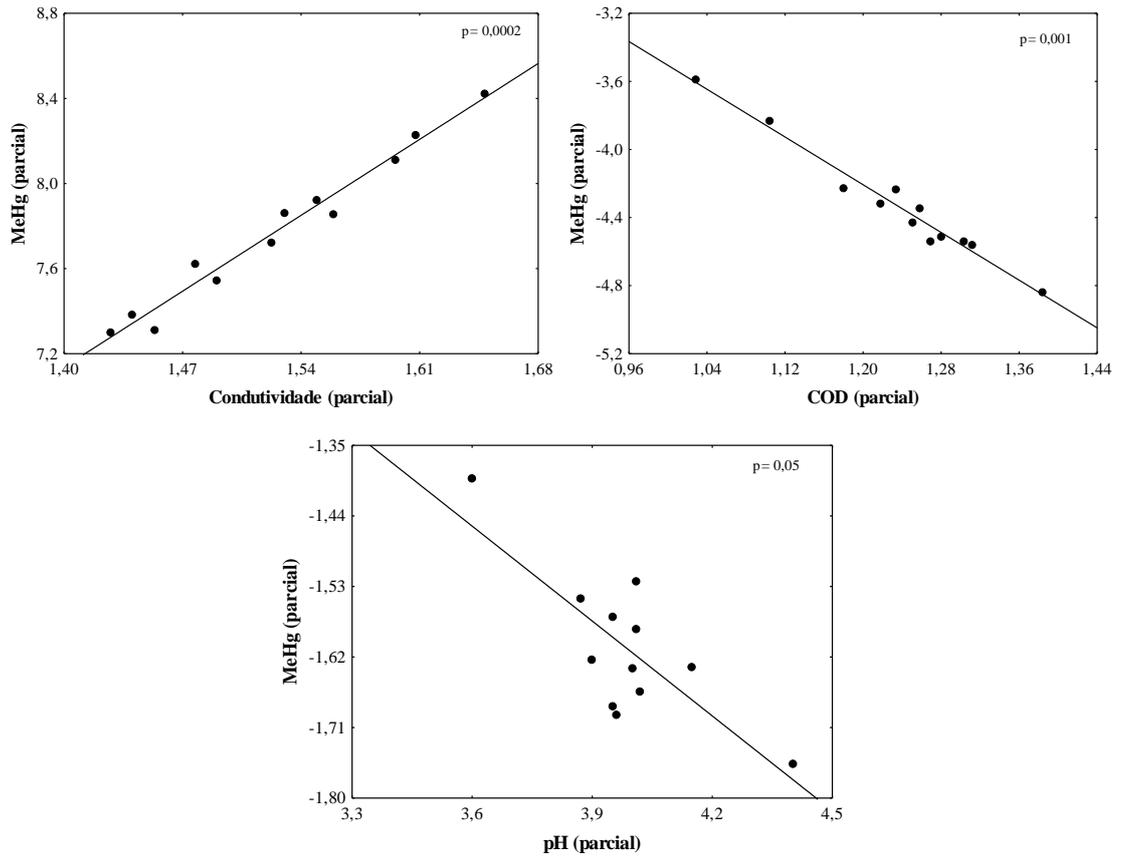


Figura 10: Correlação parcial das concentrações de metilmercúrio (MeHg) na água com variáveis limnológicas da água superficial do Igarapé da Campina. COD: Carbono orgânico dissolvido.

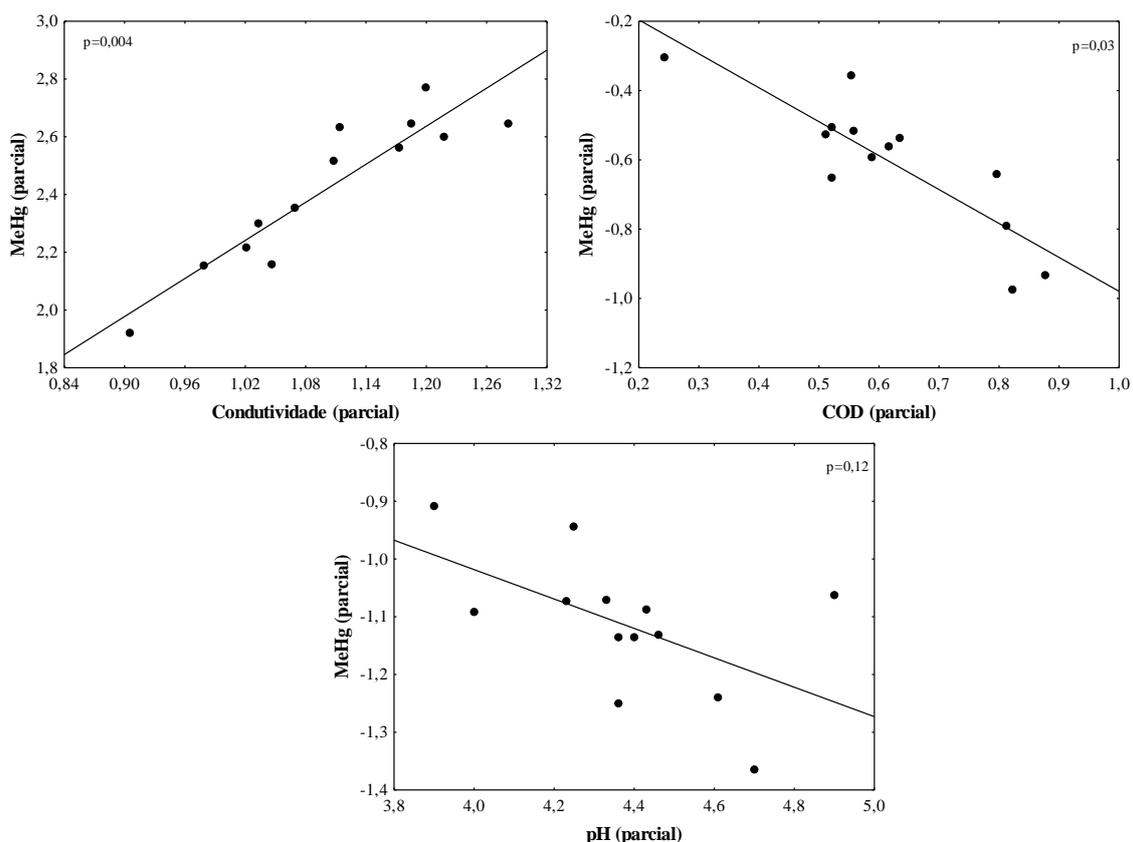


Figura 11: Correlação parcial das concentrações de metilmercúrio (MeHg) na água com variáveis limnológicas da água superficial do Igarapé Barro Branco. COD: Carbono orgânico dissolvido.

Exportação de MeHg

A exportação anual de MeHg da microbacia do Igarapé da Campina foi de 0,155 μg de MeHg/ m^2 /ano e na microbacia do Igarapé Barro Branco de 0,154 μg de MeHg/ m^2 /ano. A exportação mensal média de MeHg para o Igarapé da Campina foi de 0,01 μg de MeHg/ m^2 /mês e para o Igarapé Barro Branco 0,01 μg de MeHg/ m^2 /mês. Os valores mensais da exportação de MeHg do Igarapé da Campina e Igarapé Barro Branco não foram significativamente diferentes ($t = -0,99$ $p = 0,33$). As exportações médias de metilmercúrio da bacia de drenagem foram $0,003 \pm 0,002$ e $0,023 \pm 0,026$ MeHg/ m^2 /mês, respectivamente para as estações seca e chuvosa do Igarapé da Campina, e $0,006 \pm 0,005$ e $0,019 \pm 0,007$ MeHg/ m^2 /mês, respectivamente para as estações seca e chuvosa do Igarapé Barro Branco.

A exportação do metilmercúrio das bacias de drenagem com diferentes tipos de solo não foi diferente espacialmente (duas diferentes microbacias) e nem temporalmente (estações seca e chuvosa) ($F_{1, 22} = 0,533$; $p = 0,473$). Porém, quanto à influência dos tipos de solo (podzol e latossolo) e as estações (seca e chuva) foram detectadas diferenças significativas apenas

para as estações ($F_{1, 22}=25,303$; $p=0,00005$); e não para os tipos de solo ($F_{1, 22}=1,809$; $p=0,192$). A exportação de MeHg variou entre as estações (Igarapé da Campina $p=0,002$; Igarapé Barro Branco $p=0,028$), sendo a estação chuvosa a que apresentou as maiores exportações quando comparadas às da estação seca para as duas microbacias (Figura 12).

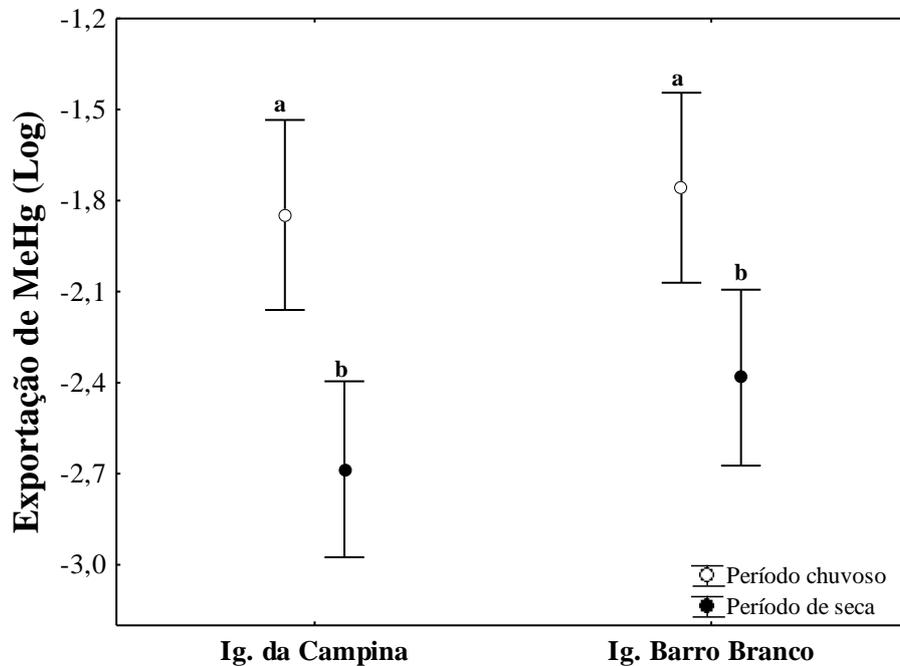


Figura 12: Exportação de metilmercúrio (MeHg) em diferentes estações do ano e igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos). Letras diferentes correspondem a diferenças estatísticas.

A exportação de MeHg foi correlacionada positivamente com a vazão nos dois igarapés: Igarapé da Campina ($r^2=0,908$; $p < 0,0001$) e Igarapé Barro Branco ($r^2=0,808$; $p < 0,0001$; Figura 13).

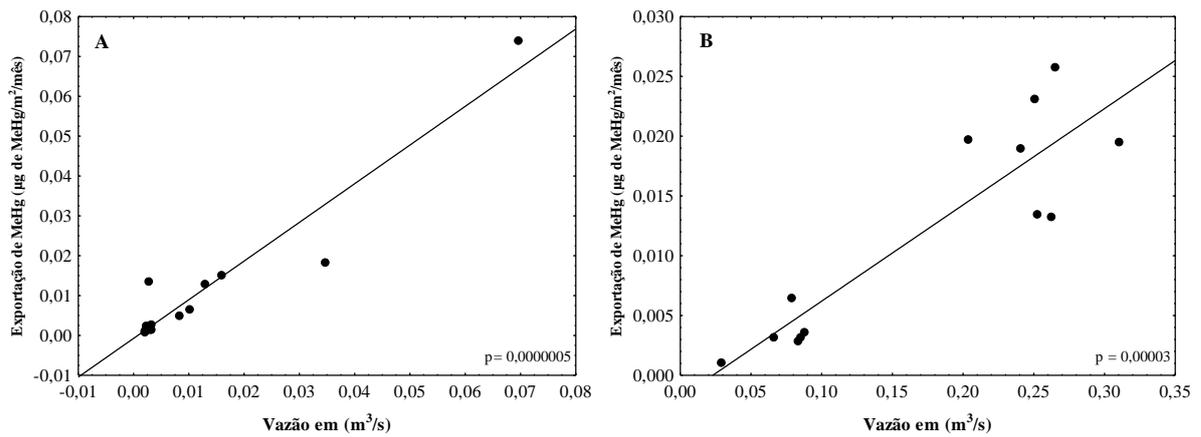


Figura 13: Correlação entre a exportação média mensal de metilmercúrio (MeHg) e a vazão dos igarapés. A- Igarapé da Campina e B-Igarapé Barro Branco.

Bioacumulação nos organismos aquáticos

Macroinvertebrado: Macrobrachium spp.

As concentrações de HgT no tecido muscular de *Macrobrachium spp.* variaram de 22 a 282 ng/g de peso úmido no Igarapé da Campina (72 ± 51) e de 13 a 115 ng/g de peso úmido no Igarapé Barro Branco (47 ± 25), sendo maiores nos espécimes capturados no Igarapé da Campina quando comparados aos do Igarapé Barro Branco ($t=2,494$; $p=0,016$; Figura 14). Estas concentrações de mercúrio total não foram correlacionadas ao comprimento do cefalotórax de *Macrobrachium spp.* (Igarapé da Campina: $r^2=0,058$; $p=0,215$; Igarapé Barro Branco: $r^2=0,012$; $p=0,621$; Figura 15).

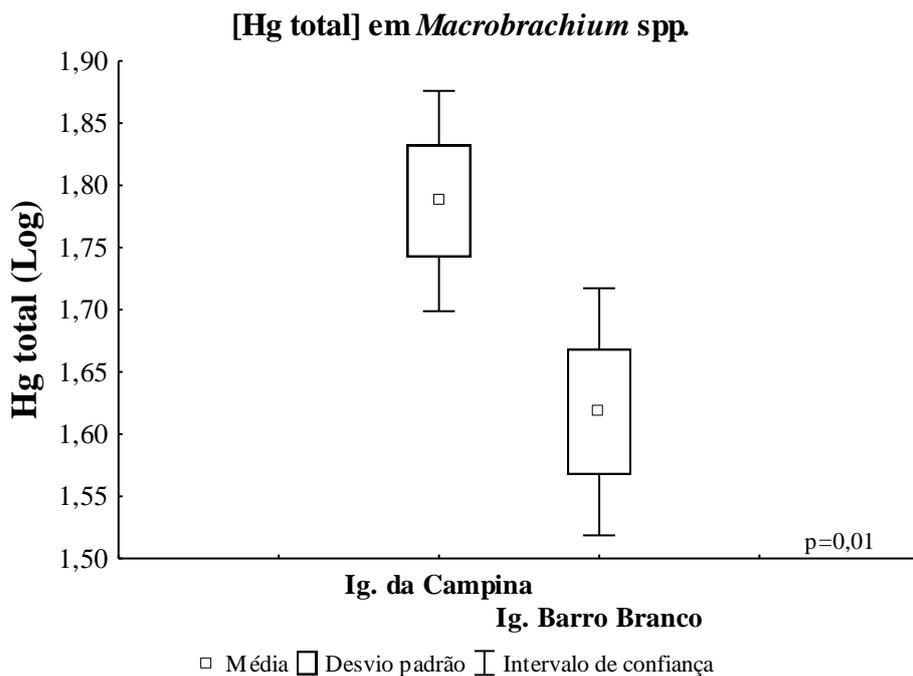


Figura 14: Média da concentração de mercúrio total em tecido muscular de *Macrobrachium* spp. em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).

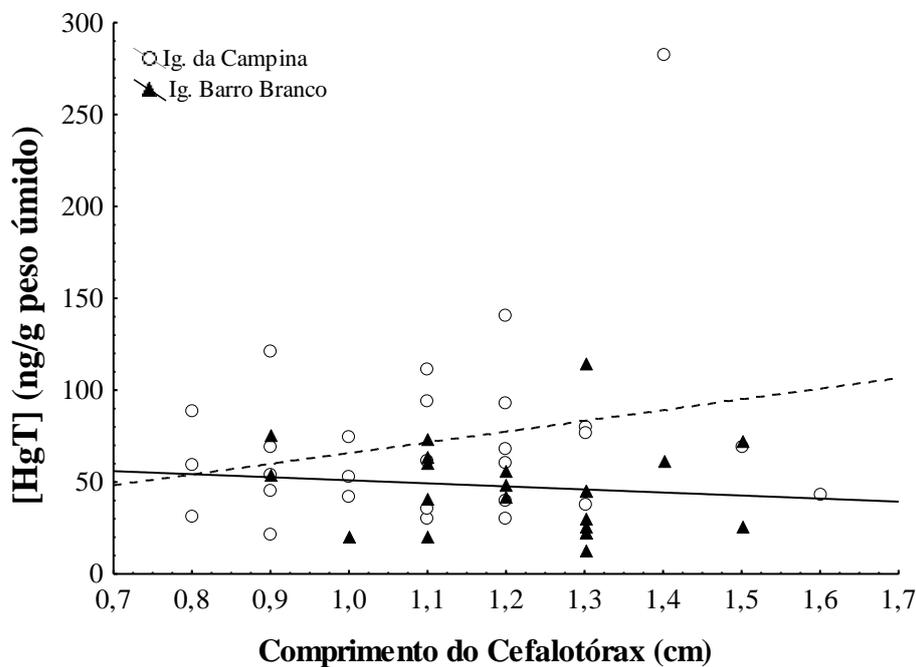


Figura 15: Relação entre o mercúrio total (HgT) e o comprimento do cefalotórax de *Macrobrachium* spp. em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).

Peixe Onívoro: *Pyrrhulina cf. brevis*

As concentrações de mercúrio total no tecido muscular de *Pyrrhulina cf. brevis* foram semelhantes entre as duas microbacias ($F_{(1, 28)}=2,876$; $p=0,101$), variando de 82 a 255 ng/g de peso úmido no Igarapé da Campina ($134,06\pm 40,57$) e de 60 a 259 ng/g de peso úmido no Igarapé Barro Branco ($135,31\pm 62,87$). Estas concentrações apenas foram correlacionadas com o comprimento padrão dos peixes coletados no Igarapé da Campina, não ocorrendo o mesmo padrão de bioacumulação com os espécimes do Igarapé Barro Branco (Igarapé da Campina: $r^2=0,394$; $p=0,012$; Igarapé Barro Branco $r^2=0,118$; $p=0,192$; Figura 16).

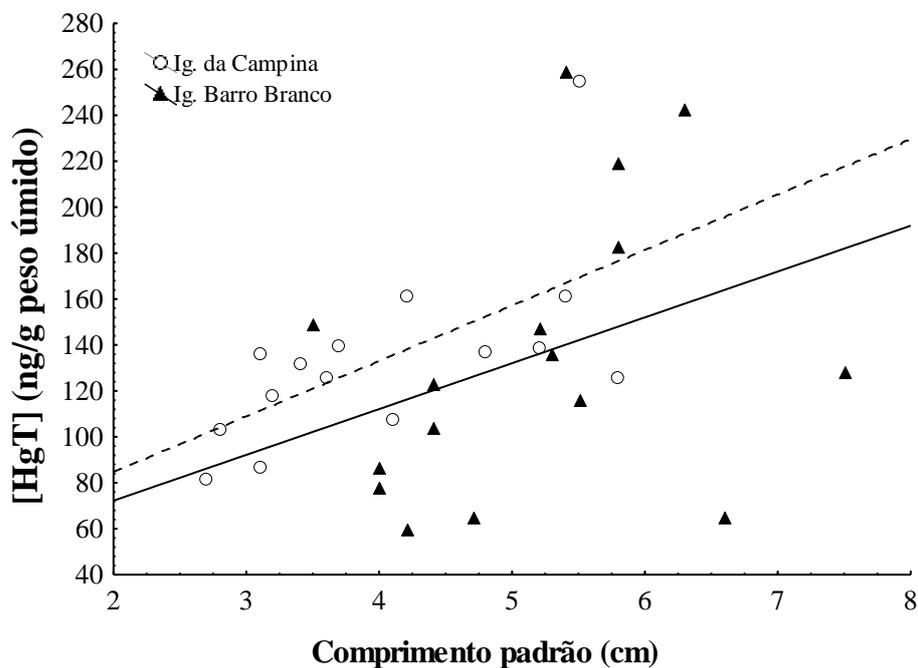


Figura 16: Relação entre mercúrio total (HgT) e comprimento padrão de *Pyrrhulina cf. brevis* em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).

Peixe Carnívoro: *Erythrinus erythrinus*

As concentrações de mercúrio total no tecido muscular de *Erythrinus erythrinus* variaram de 127 e 308 ng/g de peso úmido no Igarapé da campina ($205,93\pm 64,27$) e 79 e 191 ng/g de peso úmido no Igarapé Barro Branco ($153,78\pm 37,63$). As concentrações de Hg total em *Erythrinus erythrinus* foram maiores nos espécimes capturados no Igarapé da Campina quando comparados aos do Igarapé Barro Branco ($t=2,146$; $p=0,046$; Figura 17). Estas concentrações de mercúrio total não foram correlacionadas ao comprimento padrão de

Erythrinus erythrinus (Igarapé da Campina: $r^2=0,151$; $p=0,237$; Igarapé Barro Branco: $r^2 = 0,406$; $p = 0,064$; Figura 18).

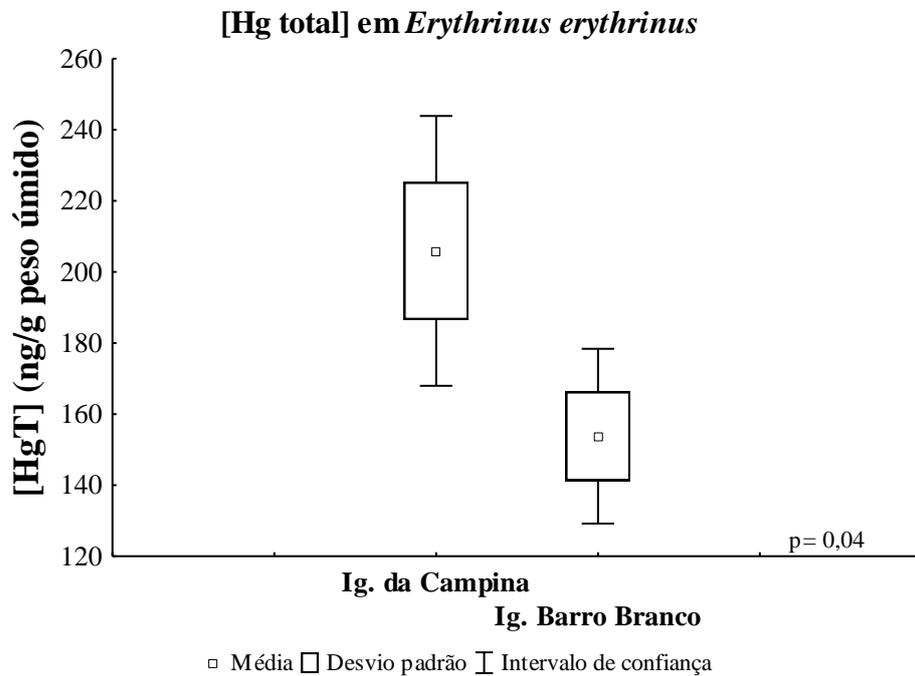


Figura 17: Média da concentração de mercúrio total (Hg total) em tecido muscular de *Erythrinus erythrinus* em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).

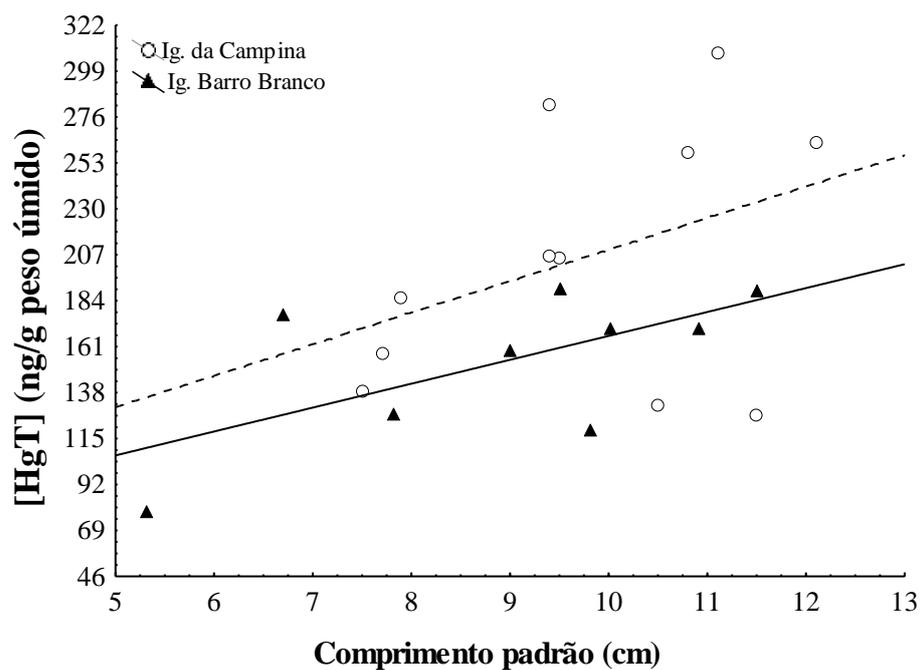


Figura 18: Relação entre mercúrio total (THg) e comprimento padrão no tecido muscular de *Erythrinus erythrinus* em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina é predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco é predominantemente latossolos).

As concentrações médias de mercúrio total no tecido muscular dos organismos aquáticos aumentaram de acordo com o nível trófico em ambos os ambientes (Figura 19).

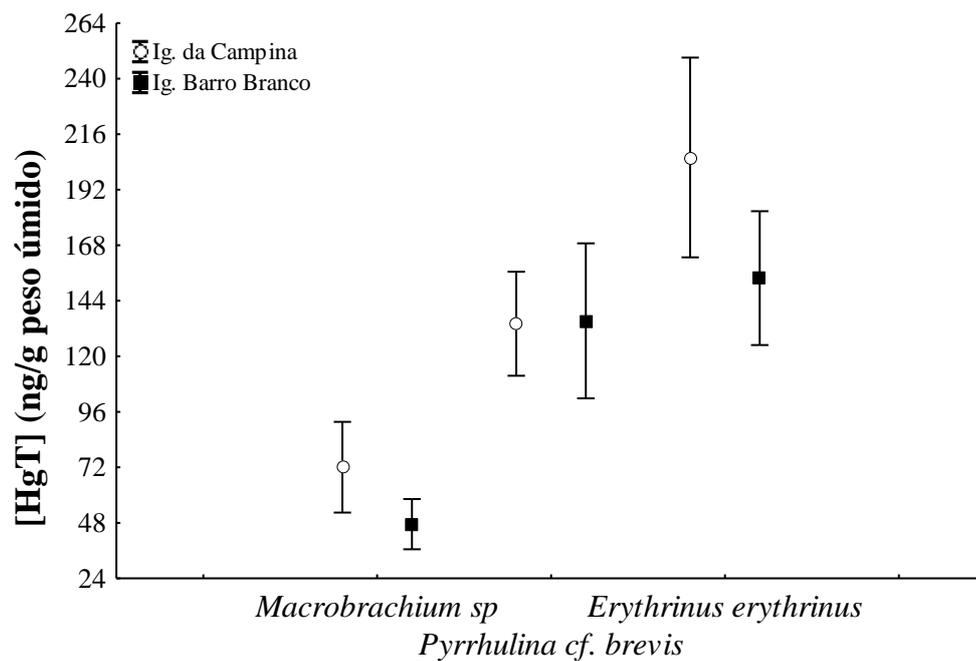


Figura 19: Concentração média e desvio padrão de mercúrio total (HgT) nos diferentes níveis tróficos em igarapés que pertencem a microbacias com dois tipos de solo distintos (microbacia do Igarapé da Campina predominantemente podzóis, e microbacia do Igarapé Barro Branco predominantemente latossolos).

DISCUSSÃO

Metilmercúrio nos igarapés

O Igarapé da Campina e o Igarapé Barro Branco apresentaram as maiores concentrações de metilmercúrio na estação chuvosa. Diferentemente dos sistemas lacustres e fluviais da Amazônia Central que apresentam pulso de inundação unimodal (Junk *et al.*, 1983), os pequenos igarapés de terra firme apresentam variações no nível da água em escala de tempo curto e geralmente imprevisível, sendo influenciados pela pluviosidade local (Walker, 1995; Pazin *et al.*, 2006). Bisinoti *et al.*, (2007) na bacia do Rio Negro, observaram aumento das concentrações de mercúrio orgânico e reativo no início da estação chuvosa, e atribuíram esse fato principalmente à lixiviação dos solos. Em tributários do Rio Amazonas, foram observadas maiores concentrações de metilmercúrio no período de cheia, apesar do efeito de diluição provocado pela maior vazão dos rios observada nesta época do ano (Kasper, 2014). A autora atribuiu isso à maior exportação de MeHg das planícies fluviais que apresentavam condições ótimas para a metilação durante a cheia. Peleja (2007) não encontrou diferenças sazonais na concentração de mercúrio total nos dois igarapés investigados no presente estudo. Portanto, as maiores concentrações observadas no período chuvoso não estão relacionadas à maior disponibilidade de substrato (Hg^{+2}), mas devem refletir melhores condições para metilação neste período.

As chuvas ocasionam aos igarapés um aumento imediato no volume de água, que muitas vezes ultrapassa o limite do canal e atinge a floresta ripária (Pazin *et al.*, 2006). Isso resulta na formação de um complexo sistema de poças e alagados favoráveis à metilação do mercúrio. A altura do lençol freático e a vazão dos igarapés na Amazônia central também aumentam gradualmente durante o período chuvoso (Lesack, 1993), criando condições favoráveis para a metilação do mercúrio nas águas intersticiais do solo durante esse período. No caso dos podzóis hidromórficos, os solos podem ficar completamente encharcados com água cobrindo a superfície do solo, o que os transforma em áreas alagáveis sazonais. Áreas alagáveis como essas também foram identificadas como importantes fontes de MeHg e COD em riachos da zona temperada norte (Chasar *et al.*, 2009).

O Igarapé da Campina, com águas pretas drenando podzóis hidromórficos, apresentou maiores concentrações de metilmercúrio na água nas duas estações (seco e chuvoso) em relação ao Igarapé Barro Branco, que possui águas claras e drena latossolo amarelo. Isso pode refletir, em parte, a maior concentração de HgT presente no igarapé da Campina (Peleja,

2007), o que indicaria um maior disponibilidade de substrato (Hg^{+2}) para metilação. Nos solos, o mercúrio geralmente encontra-se complexado à matéria orgânica, e sua liberação para os ambientes aquáticos normalmente é lenta e depende das características físicas e biológicas de cada solo (Roulet *et al.*, 1998; Zeidemann, 2001). Em podzóis esse processo de liberação é acelerado por causa da alta concentração de ácidos orgânicos nas águas intersticiais que resulta num intenso intemperismo químico. Com o avanço da podzolização, estes solos perdem gradativamente a capacidade de reter complexos orgânicos e, conseqüentemente, o mercúrio associado é liberado para o sistema fluvial (Zeidemann, 2001). Nos latossolos, o acúmulo de matéria orgânica na superfície pode resultar em um acúmulo de mercúrio que provavelmente está associado ao húmus do horizonte orgânico abaixo da liteira (Roulet *et al.*, 1998). As concentrações de mercúrio nos primeiros 30 cm do solo foram maiores nos latossolos do Igarapé Barro Branco do que nos podzóis do Igarapé da Campina (Peleja, 2007). Os latossolos da microbacia do Igarapé do Barro Branco têm maior capacidade de reter o mercúrio no horizonte superficial, e conseqüentemente exportariam menos mercúrio para o ambiente aquático do que o Igarapé da Campina.

A evolução natural dos solos amazônicos, através dos processos de arenização (perda de componentes argilosos) e podzolização, promove a exportação natural de Hg para os ecossistemas aquáticos ao longo das encostas e vales dos rios (Roulet *et al.*, 1998). Deste modo, as características físicas dos solos das duas microbacias e a interação do mercúrio com a matéria orgânica podem influenciar a exportação desse elemento químico para o ambiente aquático e, conseqüentemente, sua disponibilização para as bactérias metiladoras e o acúmulo na cadeia alimentar aquática. Outro fator que pode ter contribuído para a diferença na concentração de MeHg entre igarapés é o grau de hidromorfismo do solo que era mais acentuado nos podzóis da Campinas. O hidromorfismo impede a penetração de oxigênio no solo, contribuindo para a anóxia e o acúmulo de carbono orgânico dissolvido nas águas intersticiais, fatores que promovem a metilação de mercúrio.

O carbono orgânico dissolvido (COD) e a condutividade foram os parâmetros limnológicos mais correlacionados com a concentração de metilmercúrio nos dois igarapés. A interação entre o COD e mercúrio é comumente relatado na literatura (cf. Belger e Forsberg, 2006; Brigham *et al.*, 2009). Nos igarapés de terra firme do presente estudo, o COD foi inversamente proporcional às concentrações de MeHg. Esta correlação pode ser devido à complexação do mercúrio inorgânico ao COD. A disponibilidade de Hg^{2+} para as bactérias

metiladoras pode ser reduzida pela ligação dos íons de mercúrio livres com o COD, particularmente a substâncias húmicas (Kerndorff e Schnitzer, 1980; Lodenius *et al.*, 1987; Jackson, 1989), reduzindo a produção de metilmercúrio no ambiente (Miskimmin *et al.*, 1992).

A forte correlação positiva encontrado entre condutividade elétrica e MeHg, na bacia do Igarapé Barro Branco, mostra a importância do intemperismo químico na mobilização do mercúrio neste sistema. A condutividade elétrica no sistema fluvial amazônico é associada principalmente aos íons inorgânicos dissolvidos, derivados do intemperismo químico dos solos superficiais (Stallard e Edmond, 1983). A exceção é nas águas pretas, onde uma parte significativa da condutividade elétrica é associada aos íons orgânicos (Forsberg, comunicação pessoal). Os íons inorgânicos dissolvidos presentes nos igarapés da Amazônia central são derivados do intemperismo químico de argilas primárias como caulinite e gibbsita, e a correlação da condutividade associada a estes íons com MeHg indica que o MeHg ou seu substrato, Hg^{+2} , é derivado do mesmo processo. A correlação encontrada para Igarapé Barro Branco apoia esta hipótese, já que a condutividade neste sistema é associada predominantemente aos íons inorgânico. Enquanto no Igarapé da Campina, é associada a íons orgânicos.

A exportação do metilmercúrio das microbacias através dos igarapés foram maiores no período chuvoso quando comparados ao período de seca, e apresentaram correlações positivas com a vazão. Isto pode ser explicado pelos maiores índices pluviométricos nestes meses, resultando em maior vazão dos igarapés, e também pelas maiores concentrações de MeHg nesta época do ano. Resultados semelhantes foram relatados por Peleja (2007) nas mesmas duas microbacias para a exportação de mercúrio total.

A exportação anual do metilmercúrio não diferiu entre as duas microbacias apesar da maior concentração média de MeHg encontrada no Igarapé da Campina. Isso ocorreu porque a taxa média de escoamento superficial ($m^3/m^2/dia$) na microbacia do Igarapé da Campina foi menor do que na microbacia do Barro Branco, o que compensou pela maior concentração. Peleja (2007) observou que a exportação anual de mercúrio total no Igarapé da Campina foi duas vezes mais elevada do que no igarapé Barro Branco. Portanto, a similaridade da exportação de MeHg entre bacias não pode ser atribuído à disponibilidade de substrato para metilação. Os resultados deste estudo confirmam que os podzóis hidromórficos constituem um ambiente propício para o processo de metilação. Porém, a exportação deste MeHg para a

rede fluvial depende também da taxa de escoamento superficial e a área de drenagem a montante.

Mercúrio total na biota aquática

Na biota aquática do presente estudo, apenas *Pyrrhulina cf. brevis* apresentou padrão de bioacumulação, com correlações positivas entre as concentrações de Hg e o comprimento padrão no Igarapé da Campina. Pimentel (2011), estudando ambientes de igarapés naturais na bacia do Rio Mamuru região oeste do Pará, verificou que a maioria das espécies não apresentaram correlações de bioacumulação de Hg total com o comprimento padrão. Esses resultados estão relacionados às características da cadeia trófica dos organismos envolvidos, como será discutido a seguir.

Em estudos em outros ambientes aquáticos amazônicos (e.g. lagos, rios e reservatórios), correlações do teor de Hg com o comprimento dos organismos e com características ambientais foram encontrados. Sampaio da Silva *et al.*, (2006), estudando 38 espécies de peixes de lagos associados ao rio Tapajós, verificaram que somente três apresentaram correlações significativas entre as concentrações de Hg e o comprimento total dos peixes. Essa ausência de correlações foi atribuída à variabilidade na dieta, capacidade de migração e fatores físico-químicos do meio aquático (Sampaio da Silva *et al.*, 2006). Para ambientes de igarapés de terra firme, a bioacumulação nos organismos aquáticos pode estar relacionada com a capacidade de cada indivíduo na obtenção de recursos alimentares disponíveis no ambiente.

Os resultados do presente estudo corroboram com a hipótese de que igarapés com solos e concentrações de MeHg distintos podem ter processos de bioacumulação e biomagnificação diferenciados. As concentrações de Hg total foram significativamente maiores no Igarapé da Campina em organismos onívoro (*Macrobrachium* spp.) e carnívoro (*Erythrinus erythrinus*) do que no Barro Branco. Entretanto, as concentrações de Hg total em insetívoro alóctone (*Pyrrhulina cf. brevis*) foram semelhantes entre as duas microbacias. Essas variações nas concentrações de mercúrio na biota aquática podem estar relacionadas com o hábito alimentar ou história de vida destas espécies.

Para *Pyrrhulina cf. brevis* (insetívoros alóctone) que consome predominantemente insetos alóctones, (Anjos, 2005; Carvalho, 2008), a falta de diferenças nas concentrações de mercúrio total entre igarapés é coerente, já que seu alimento não faz parte da cadeia trófica aquática onde diferenças na concentração de MeHg teria influência. Os organismos onívoros

(*Macrobrachium* spp.) analisados no presente estudo consomem artrópodes e larvas de insetos aquáticos (Kensley e Walker, 1982) e os peixes carnívoro (*Erythrinus erythrinus*) possui dieta composta principalmente por peixes e invertebrados (Anjos 2005; Carvalho 2008). Como os alimentos destes organismos são derivados predominantemente da cadeia trófica aquática, esperamos uma influência mais forte da diferença na concentração de MeHg entre bacias. No entanto, Anjos (2014), a partir de análises de isótopos de C e N em camarões, demonstrou que a maioria desses organismos são sustentados por fontes alóctones de energia autotrófica, principalmente folhas da floresta. Walker (1995) tem demonstrado que os fungos aquáticos são os consumidores primários destas folhas nas cadeias tróficas de pequenos igarapés.

Os pequenos igarapés de terra firme apresentam características ambientais peculiares, tais como, baixa luminosidade incidindo sobre a superfície da água e a escassez de substratos apropriados para colonização e estabelecimento de comunidades perifíticas, que limitam a produção autóctone (Walker, 1987). Material particulado alóctone entra nos igarapés por via aérea e por escoamento superficial lateral nos eventos de chuva. As folhas das árvores constituem a maior parte deste fluxo formando extensos bancos de liteira submersa no fundo dos igarapés (Lowe-McConnell, 1999). Estas folhas representam a principal fonte autotrófica de energia para a ictiofauna dos pequenos igarapés de floresta de terra firme na Amazônia Central (Anjos, 2014). As folhas que entram nesses sistemas podem ser diretamente consumidas e digeridas por macroinvertebrados e peixes. Porém, a maioria é atacada por fungos decompositores, que depois repassam sua energia para os demais heterótrofos na cadeia alimentar (Walker, 1987, 1990). Aparentemente, esses organismos na base da cadeia alimentar, apesar de estarem decompondo material autótrofo de origem alóctone, estão assimilando o MeHg disponível no ambiente e o repassando para os demais organismos na cadeia alimentar aquática. Desta forma, as concentrações de mercúrio nos onívoros e carnívoros que consomem itens associados ao canal do igarapé, refletem a diferença em MeHg entre os dois locais. Já o insetívoro, por se alimentar de material alóctone ao sistema aquático, não reflete as diferenças de contaminação dos ambientes. Desta forma, a dinâmica do mercúrio nos igarapés depende das características do solo da bacia de drenagem, sazonalidade do regime pluviométrico e da estrutura trófica da cadeia alimentar aquática.

CONCLUSÕES

Concentrações de MeHg nos igarapés sob latossolo e podzol

- ✓ As características físico-químicas dos solos das duas microbacias e a interação do mercúrio com a matéria orgânica influenciam a exportação do Hg para o ambiente aquático e, conseqüentemente, sua disponibilização para as bactérias metiladoras e seu acúmulo na cadeia alimentar aquática.
- ✓ O podzol hidromórfico constitui um ambiente propício para a metilação e exportação do mercúrio para o sistema fluvial
- ✓ A concentração média de MeHg no Igarapé da Campina era mais elevada que a do Igarapé Barro Branco. Entretanto a taxa de exportação era similar devido à diferença na taxa de escoamento entre as bacias.
- ✓ O Igarapé Barro Branco têm maior capacidade de reter Hg no horizonte superficial, e conseqüentemente exportar menos Hg para o ambiente aquático que o Igarapé da Campina. A concentração média de MeHg neste igarapé é significativamente menor.

Variação temporal sobre as concentrações de MeHg na água

- ✓ Maior exportação e concentração de MeHg na água dos igarapés na época chuvosa provavelmente devido a melhores condições para metilação e exportação de MeHg neste período.
- ✓ Os solos hidromórficos, encharcados e poças laterais formadas pelas chuvas apresentam condições ótimas para a metilação.

Variáveis limnológicas e as concentrações de MeHg – COD e Condutividade

- ✓ A relação inversamente proporcional do MeHg com o COD indica que a disponibilidade de Hg^{2+} para as bactérias metiladoras pode ser reduzida pela ligação desses íons ao COD, o que reduz a produção de metilmercúrio no ambiente aquático.
- ✓ A condutividade elétrica foi a variável limnológica que apresentou melhor correlação às concentrações de metilmercúrio nos igarapés, indicando uma origem comum para mercúrio e os íons inorgânicos no sistema fluvial, o intemperismo químico.

Bioacumulação do Mercúrio na biota aquática

- ✓ As concentrações de HgT nos organismos onívoros e carnívoros aquáticos refletiram as diferenças encontradas nas concentrações de MeHg na água entre as duas microbacias.
- ✓ Os organismos insetívoros alóctones, não mostraram diferenças na concentração de HgT entre os igarapés, por sua dieta não fazer parte da cadeia trófica aquática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anjos, M. B. 2005. *Estrutura de comunidades de peixes de igarapés de terra firme na Amazônia Central: composição, distribuição e características tróficas*. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 68pp.

Anjos, M. B. 2014. *Fontes autotróficas de energia para a ictiofauna de riachos de floresta de terra firme pertencentes a bacia de drenagem do rio Preto da Eva, Amazonas, Brasil*. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 100pp.

Azevedo, F.A. 1993. Dinâmica ambiental e riscos do mercúrio. *TECBAHIA R. Baiana Technol.*, 1(1): 32 –48.

Balogh, S.J.; Huang, Y.; Offerman, H. J.; Meyer, M. L.; Johnson, D. K. 2003. Methylmercury in rivers draining cultivated watersheds. *The Science of the Total Environment*, 304: 305–313.

Belger, L., Forsberg, B.R. 2006. Factors controlling Hg levels in two predatory fish species in the Negro river basin, Brazilian Amazon. *Science of the Total Environment*, 367: 451-459.

Bisinoti, M.C.; Júnior, E.S.; Jardim, W.F. 2007. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro river basin, Amazon, Brazil. *J Braz Chem Soc*, 18(3): 544–553.

Boischio, A. A.; Henshel, D.; Barbosa, A. C. 1995. Mercury exposure through fishconsumption by the upper Madeira river population Brazil. *Ecosyst. Health*. 1(3): 177-192.

Brigham, M.E.; Wentz, D.A.; Aiken, G.R.; Krabbenhoft, D.P. 2009. Mercury cycling in stream ecosystems. 1. Water column chemistry and transport. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 2720–2725.

Carvalho, L. N. 2008. *História natural de peixes de igarapés amazônicos: utilizando a abordagem do Conceito do Rio Contínuo*. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 142pp.

Chasar, L. C.; Scudder, B.C.; Stewart, A. R.; Bell, A. H.; Aiken, G. R. 2009. Mercury Cycling in Stream Ecosystems. 3. Trophic Dynamics and Methylmercury Bioaccumulation. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 2733–2739.

Compeau, G.; Bartha, R. 1985. Sulfate reducer bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Applied environmental microbiology*, 50:498-502.

Do Nascimento, N. R., Bueno, G. T., Fritsch, E., Herbillon, A. J., Allard, T., Melfi, A. J., Astolfo, R., Boucher, H., Li, Y. 2004. Podzolisation as a deferralitization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *European Journal of Soil Science*, 55: 523–538.

EPA 1669 (U.S. Environmental Protection Agency, Method 1669). Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels. Washington; 1996.

EPA 1630 (U.S. Environmental Protection Agency, Method 1630). Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS. Washington; 2001.

EPA. Agosto, 2002. method 1631, Revision E: Mercury in Water by oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry.

Fadini, P.S.; Jardim, W.F. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury. *The Science of the Total Environment*. 275:71-82.

Fernandes, S. P. C.; Maia, V. C.; Rafael, J. A. 2010. Gall midges (Diptera, Cecidomyiidae) associated with *Aldina heterophylla* Spr. ex Benth. (Fabaceae) from Brazil. *Biota Neotrop.*, 10(1): 161-166.

Forsberg, B.R.; Silva-Forsberg, M.C.; Padovani, C.R.; Sargentine; Malm, O. 1995. High levels of mercury in fish and human hair from de Rio Negro Basin (Brazilian Amazon): Natural background or anthropogenic contamination? *In: Kato, H & Pfeifer W.C. (Eds) Proceedings of the internacional Workshop on Environmental Mercury Pollution and is Health Efects in the Amazon River Basin*. Nat. Inst. Minamata Disease/UFRJ.

Hylander, L. D.; Meili, M. 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *The Science of the Total Environment*. 304: 13-27.

Jackson, T. A. 1989. The influence of clay minerals, oxides, and humic matter on the methylation and demethylation of mercury by micro-organisms in freshwater sediments. *Applied Organometallic Chemistry*, 3(1): 1-30.

Junk, W.J.; M.G.M. Soares; F.M. Carvalho. 1983. Distribution of fish species in a lake of the Amazon River Floodplain near Manaus Lago Camaleão with special reference to extreme oxygen condition. *Amazoniana*, 7: 397-431.

Kasper, D; D. Botaro; E. F. A. Palermo; O.Malm. 2007. Mercúrio em peixes – fontes e contaminação. *Oecol. Bras.*, 11 (2): 228-239.

Kasper, D. 2008. *Efeito da Barragem nas Concentrações de Mercúrio na Biota Aquática à Jusante de um Reservatório Amazônico (Usina Hidrelétrica de Samuel, Ro)* Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas (Biofísica) Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 128 pp.

Kasper, D. 2014. *Dinâmica sazonal do metilmercúrio em ecossistemas fluviais amazônicos*. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 80pp.

Kensley, B.; Walker, I. 1982. Palaemonid shrimps from the Amazon basin, Brash (Crustacea: Decapoda: Natantia). *Smithsonian Contributions to Zoology*, 362: 1-28.

Kerndorff , H. e Schnitzer, M. 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1701-1708.

Lacerda, L. D.; 1997. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. *Química Nova*, 20(2): 96-199.

Lebel, J.; Roulet, M.; Mergler, D.; Lucotte, M;. Larribe, F. 1997. Fish diet and mercury exposure in riparian Amazonian population. *Water, Air, Soil Pollut.*, 97: 31-44.

Lesack, L. F. W. 1993. Water balance and hydrologic characteristics of a Rain Forest catchmentm in the Central Amazon Basin. *Water Resources Research*, 29: 759-773.

Lodenius, M.; Seppänen, A.; Autio, S. 1987. Sorption of mercury in soils with different humus content. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39: 593-400.

Lowe-McConnell, R. H. 1999. *Estudos Ecológicos de Comunidades de PeixesTropicais*. EDUSP, São Paulo. 535 pp.

Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.M.; Reuther, R. 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. *Ambio*, 19:11-15.

Malm, O., Castro, M.B., Bastos, W.R., Branches, F.J.P.B., Guimarães, J.R.D., Zuffo, C.E.; Pfeiffer, W.C. 1995. An assessment of Hg pollution in different goldmining areas, Amazon Brazil. *The Science of the Total Environment.*, 175:127-140.

Malm, O; J.R.D. Guimarães; M.B. Castro; W.R. Bastos; J.P. Viana; F.J.P. Branches; E.G. Silveira& W.C. Pfeiffer. 1997. Follow-up of mercury levels in fish, human hair and urine in the Madeira and Tapajós Basins, Amazon, Brasil. *Water, Air and Soil Polltion*. 97: 45-51.

Mendonça, F. P.; Magnusson, W. E. and Zuanon, J. 2005. Relationships Between Habitat Characteristics and Fish Assemblages in Small Streams of Central Amazonia. *Copeia* (4), p 751–764.

- Miller, J. C., Miller, J. N. Statistics for Analytical Chemistry. Great Britain: *Ellis Horwood*; 1994.
- Miranda, M. R., S. A. Coelho-Souza; J. R. D. Guimarães; R. R.S. Correia& D. Oliveira. 2007. Mercúrio em sistemas aquáticos: fatores ambientais que afetam a metilação. *Oecol. Bras.*, v. 11, n. 2, p. 240-251.
- Miskimmin, B.M.; Rudd, J.W.M.; Kelly, C.A. 1992. Influence of dissolved organic carbon, pH and microbial respiration rates on Hg methylation and demethylation in lake water. *Can J Fish Aquat Sci*, 49:17–22.
- Morel, F.M.M.; Krepiel, A.M.L.; Amyot, M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of Mercury. *Annual Ver. Ecol. Syst.* 29:543-566.
- Nascimento, E. S.; Chasin, A. A. M. 2001. *Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos*, Salvador: CRA.
- Oliveira, L. C.; Serudo, R. L.; Botero, W. G.; Mendonça, A.G. R.;Santos, A.; Rocha J. C. e Carvalho Neto, F. S. 2007. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio rio Negro-AM: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Quim. Nova*, 30(2): 274-280.
- Padovani, C.R., Forsberg, B.R.; Pimentel, T.P. 1996. Contaminação mercurial em peixes do rio Madeira: Resultados e recomendações para consumo humano. *Acta amazônica*, 25:127-136.
- Palheta, D.; Taylor, A. 1995. Mercury in environmental and biological samples from a gold mining area in the Amazon region of Brazil. *The Science of the Total Environment*. 168: 63-69.

Pazin, V.F.V, Magnusson, W.E, Zuanon, J. & Mendonça, F.P. 2006. Fish assemblages in temporary ponds adjacent to 'terra-firme' streams in Central Amazonia. *Freshwater Biology*. 51: 1025-1037.

Peleja, J.R.P. 2007. *Balanço de massas de mercúrio (Hg) total em duas microbacias da Amazônia Central*. Tese de doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 135pp.

Pichet, P.; Morrison, K.; Rheault, I.; Tremblay, A. 1999. Analysis of mercury and methylmercury in environmental samples. In: Lucotte, M.; Schetagne, R.; Thérien, N.; Langlois, C.; Tremblay, A. (eds). *Mercury in the biogeochemical cycle*. Berlin: Springer, 41-52.

Pimentel, D.R. 2011. *Avaliação dos Níveis de Mercúrio (Hg) Total em peixes de igarapés da bacia do Rio Mamuru, Pará, Brasil*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Oeste do Pará. Santarém, Pará. 62pp.

Pimentel, T.P. 1999. *Dinâmica do fósforo em águas subterrâneas e superficiais em duas Micro-bacias da Amazônia Central*. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 48pp.

Porvari, P. 1995. Mercury levels of fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and in river Mojú in Amazonia, in the state of Pará, Brazil. *The Science of the Total Environment*. 175: 109-117.

Quesada, C. A.; Lloyd, J.; Anderson, L. O.; Fyllas, N. M.; Schwarz, M.; Czimeczik, C. I. 2011. Soils of Amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. *Biogeosciences*, 8: 1415–1440.

Ribeiro, J.E.L.S. *et al.* 1999. Flora da Reserva Ducke: guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra firme na Amazônia Central. Manaus: INPA. 816 p.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rheault, I.; Farella, N.; Da Silva, E.D.; Dezencourt, J.; Passos, C.J.S.; Soares, G.S. 1998. The geochemistry de mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower. *The Science of the total environment*, 223: 1-24.

Sampaio da Silva, D.; Lucotte, M.; Roulet, M.; Poirier, H.; Mergler, D.; Crossa, M. 2006. Mercúrio nos peixes do rio Tapajós, Amazônia brasileira. *Interfacehs*, 1(1): 1-31.

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

Silva-Forsberg, M.C.; Forsberg, B.R.; Zeideman, V.K. 1999. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon basin. *Royal Swedish Academyof Sciences*. 28:519-521.

Stallard, R. F. e Edmond, J. M. 1983. Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research*. 88: 9671-9688.

Stemberger, R.S.; Chen, C. Y. 1998. Fish tissue metals and zooplankton assemblages of northeastern U.S. lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55: 339–352.

Storti, E. F.; Braga, P. I. S.; Storti Filho, A. 2011. Biologia reprodutiva de *Cattleya eldorado*, uma espécie de Orchidaceae das campinas amazônicas. *Acta Amazonica*, 41(3): 361 – 368.

Walker, I. 1987. The biology of streams as part Amazonian forest ecology. *Experientia*, 5: 279-287.

Walker, I. 1990. Ecologia e biologia dos igapós e igarapés. *Ciência Hoje*, 11(64): 44-53.

Walker, I. 1991. Algumas considerações sobre um programa de zoneamento da Amazônia. *In: Val, A. L., Figliuolo, R., Feldberg, E. (Eds.). Bases Científicas para Estratégias de Preservação e Desenvolvimento da Amazônia*, v.1. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus.

Walker, I. 1995. Amazonian streams and small rivers. *In: Tundisi, J.G., Bicudo, C.E. M., Matsumura-Tundisi, T. (Eds.). Limnology in Brazil*. Sociedade Brasileira de Limnologia/Academia Brasileira de Ciências. p. 166-193.

Zeidemann, V. K. 1998. *A geoquímica do mercúrio em solos da bacia do Rio Negro e sua influência no ciclo regional do mercúrio*. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 75pp.

Zeidemann, V. K. 2001. O rio das águas negras. *In: Varella, D.; Oliveira, A. A.; Daly, D. C. (Eds.). Florestas do Rio Negro*. Companhia das Letras, UNIP, São Paulo. p. 61- 88.