



JOSÉ JAVIER MELENDEZ PÉREZ

**EMISSIONS DE MERCÚRIO PROVENIENTE DA
QUEIMA DE FLORESTA TROPICAL NA REGIÃO DE RIO
BRANCO (AC, BRASIL)**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

JOSÉ JAVIER MELENDEZ PÉREZ

**EMISSIONES DE MERCÚRIO PROVENIENTE DA QUEIMA DE FLORESTA
TROPICAL NA REGIÃO DE RIO BRANCO (AC, BRASIL)**

ORIENTADOR: PROF(a). Dr(a). ANNE HÉLÈNE FOSTIER

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA
NA ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
JOSÉ JAVIER MELENDEZ PÉREZ, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ANNE HÉLÈNE FOSTIER.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

M483e Melendez Pérez, José Javier (1986-).
Emissões de mercúrio proveniente da queima de
floresta tropical na região de Rio Branco (AC, Brasil) /
José Javier Melendez Pérez. – Campinas, SP: [s.n.],
2013.

Orientadora: Anne Hélène Fostier.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Emissão de mercúrio. 2. Queima de floresta.
3. Amazônia. I. Fostier, Anne Hélène. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Mercury emissions from tropical Forest burning in the region of Rio Branco
(AC, Brazil)

Palavras-chave em inglês:

Mercury emission
Forest fire
Amazon

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Anne Hélène Fostier [Orientadora]
Susanne Rath
Claudia Carvalhinho Windmüller

Data de defesa: 22/03/2013

Programa de pós-graduação: Química

CURRICULUM VITAE

José Javier Meléndez Pérez

Formação acadêmica

Superior **Bacharelado em Química**
Universidad Industrial de Santander, UIS
Departamento de Química
Período: 2004-2010

Pós-graduação **Mestrado em Química Analítica**
Universidade Estadual de Campinas
Departamento de Química Analítica
Período: 2011-2012

Atividades de Pesquisa

Projeto de iniciação científica – Universidade Industrial de Santander, UIS.

Remoção de ácidos naftênicos em petróleo pesado por extração líquida com 2-metilimidazole em etanol

Publicações.

- 1- Melendez, J.J.; Fostier, A.H. Assessment of Direct Mercury Analyzer® to quantify mercury in soils and leaf samples. Artigo submetido, 2013.

- 2- Melendez J.J.; Fostier A.H.; Carvalho J.A.; Windmöller C.C.; Santos J.C.; Carpi A. Soil and biomass mercury emissions during a prescribed fire in the Amazonian rain forest. Artigo submetido, 2013.

Trabalhos apresentados em congressos

1- Melendez, J.J.; Fostier, A.H.; Restrepo, J.F.; Windmoller C.C.; Santos J.C., Carvalho Jr, J.A. “Dessorção térmica e especiação de mercúrio em solos de florestas submetidos a queimas”. IV Encontro Nacional de Química Ambiental, Londrina, PR, Livro de resumos. 2012. Painel.

2- Melendez, J.J.; Fostier, A.H.; Restrepo, J.F. Problemática de validação do método de determinação de mercúrio em analisador direto de amostras vegetais (DMA-80 Milestone). 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, CD-ROOM. 2012. Painel.

3- Melendez, J.J.; Fostier, A.H.; Amaral B.C.; Santos J.C., Carvalho Jr, J.A. Use of Direct Mercury Analyzer to assess soil Hg emissions during forest fire in the Amazonian region. Geoanalysis, Buzios, RJ, CD-ROOM, 2012, Apresentação oral.

RESUMO

EMISSIONES DE MERCÚRIO PROVENIENTE DA QUEIMA DE FLORESTA TROPICAL NA REGIÃO DE RIO BRANCO (AC, BRASIL).

O presente trabalho buscou avaliar o impacto da queima de florestas na região Amazônica sobre as emissões de Hg devidas, tanto à queima de biomassa, quanto do solo durante a queimada. Grande parte dos dados necessários foi adquirida a partir de um experimento de queimada programada, numa parcela de floresta de 2,25 ha localizada na estação experimental da EMBRAPA, em Rio Branco (Acre), que foi realizada em setembro de 2011. O fator de emissão de Hg, definido aqui como a massa de Hg emitida por área de floresta, foi calculado pela diferença no estoque de Hg antes e depois da queima obtendo um valor de aproximadamente 4 g Hg ha^{-1} . Para determinar o fator de emissão foram coletadas e analisadas amostras de solos e vegetação. A concentração de Hg nas amostras coletadas foi determinada usando um método de análise direto por decomposição térmica da amostra e detecção por absorção atômica, que evita a maioria dos processos típicos de pré-tratamento da amostra como digestões ácidas, redução do Hg(II) e etapas de separação líquido-gás. Este trabalho integra-se a um amplo programa de estudos destinados a quantificar as principais emissões e parâmetros de consumo de biomassa em queimas de floresta amazônica desenvolvidos por pesquisadores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Estes realizaram um inventário florístico no sítio de estudo e forneceram os dados de biomassa e de eficiência de combustão necessários para os cálculos do fator de emissão. Também foi realizado um estudo de especiação de Hg no solo da floresta, onde foi encontrando que a espécie predominante é o Hg(II). Foram avaliados alguns indicadores da severidade do fogo durante a queima da floresta, tais como o registro de temperatura do solo e a relação Ca/C no solo superficial da floresta.

Palavras chave: Mercúrio, emissões, queima de floresta, Amazônia

ABSTRACT

MERCURY EMISSIONS FROM TROPICAL FOREST BURNING IN THE REGION OF RIO BRANCO (AC, BRAZIL).

The present work aims to assess the impact of forest fires in the Amazonian region on mercury emissions due to biomass and soil burning during the fire. A large part of the data was obtained from an experimental burning of a 2.25 ha forest plot, located in the EMBRAPA experimental field station near Rio Branco (Acre), carried out in September 2011. The mercury emission factor, defined here as the mass of mercury emitted per area of forest, was calculated by the difference of mercury burden before and after fire and it was found a value of about 4 g ha⁻¹. Before burning experiment, samples of vegetation (leaves, wood and litterfall) and soil (up to 5 cm deep) were collected. The mercury concentration of the samples was determined by using a method of direct mercury analysis based on thermal decomposition of the sample and atomic absorption detection, avoiding most of the typical processes for sample pretreatment such as acidic digestion, Hg(II) reduction and gas-liquid separation steps. This work is part of a large study which aims to quantify the main emission and consumption parameters of Amazonian forest fires which and is conducted by researchers from the Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) and the Universidade Estadual Paulista (UNESP). They performed a floristic inventory from the experimental plot and provided the biomass and combustion efficiency data necessary for emission factor calculation. A speciation study of mercury was performed in the forest soil, by using a technique of termodessorption coupled with atomic absorption, where it was found that the predominant specie was Hg(II). Parameters like temperatures recorded with thermocouples in some depths during the forest fire and Ca/C ratio of superficial soil were assessed as indicators of fire severity.

Keywords: Mercury, emissions, forest fire, Amazon.

INDICE

Listagem de Abreviações	xvii
Listagem de Tabelas	xix
Listagem de Figuras	xxi
1. Introdução	1
2. Objetivos	5
3. Revisão bibliográfica	7
3.1 Mercúrio	7
3.2 Toxicologia do mercúrio	7
3.3 Mecanismos de transporte biológicos do mercúrio	8
3.4 Desflorestamento da Amazônia	9
3.5 Emissões de mercúrio	10
3.5.1 Emissões de Hg provenientes da queima de biomassa	12
3.5.2 Fator de emissão de Hg para queimas de florestas	13
3.5.3 Emissões de Hg provenientes da mineração de ouro	14
3.5.4 Bioacumulação do mercúrio	14
3.6 Determinação de mercúrio total	15
3.7 Especificação química de mercúrio	15
4. Parte experimental	19
4.1 Trabalho de Campo	19
4.1.1 Área experimental	19
4.1.1.1 Localização da área experimental	19
4.1.1.2 Caracterização do clima	20
4.1.1.3 Descrição da área experimental	20
4.1.1.4 Caracterização da área central	21
4.1.2 Amostragem e coleta de dados da área experimental	22
4.1.2.1 Amostragem de vegetação	22
4.1.2.2 Traçado de transectos e seleção de pontos de amostragem de solos	23
4.1.2.3 Amostragem do solo	24

4.1.2.4 Registro de temperaturas durante a queima	25
4.1.3 Experimento de queima	26
4.2 Trabalho laboratorial	27
4.2.1 Padrões e Reagentes	27
4.2.2 Umidade, densidade e teor de matéria orgânica do solo	28
4.2.3 Quantificação de mercúrio total	28
4.2.3.1 Calibração	30
4.2.3.2 Otimização da metodologia	31
4.2.3.3 Validação da metodologia	32
4.2.3.4 Pré-tratamento das amostras vegetais para determinação de mercúrio total	33
4.2.3.5 Pré-tratamento das amostras de solo para determinação de mercúrio total	33
4.2.4 Determinação da carga de mercúrio na floresta	33
4.2.4.1 Determinação da carga de mercúrio na biomassa	33
4.2.4.2 Determinação da carga de mercúrio no solo	34
4.2.5 Cálculo do fator de emissão de Hg durante a queima	34
4.2.6 Determinação das espécies de mercúrio no solo	35
4.2.7 Estudo da severidade da queima	36
4.2.7.1 Determinação de Ca e C no solo	37
5. Resultados e discussões	39
5.1 Determinação de mercúrio total	39
5.1.1 Calibração	39
5.1.2 Otimização	40
5.1.2.1 Efeito da massa de amostra analisada	40
5.1.2.2 Efeito da granulometria da amostra analisada	42
5.1.2.3 Uso de múltiplas subamostras para uma única detecção	45
5.1.3 Validação do método	45
5.1.3.1 Limite de quantificação na análise de solos e vegetação	45
5.1.3.2 Exatidão e precisão	46
5.1.3.3 Robustez do método	47

5.1.4 Concentração de mercúrio na vegetação	48
5.1.5 Concentração de mercúrio nos solos	51
5.2 ESTOQUES DE Hg	55
5.2.1 Estoque de Hg na biomassa	55
5.2.2 Estoque de Hg e teor de matéria orgânica no solo	56
5.3 Emissão de Hg proveniente da queima de florestas	58
5.4 Especiação do mercúrio no solo	60
5.5 Temperaturas registradas durante a queima	61
5.6 Correlação entre as emissões de mercúrio e a relação Ca/C	62
6. Conclusões	60
Referências	62
Anexos	72

LISTA DE ABREVIACÕES

CV AAS – do inglês “Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry”, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio.

CV AFS – do inglês “Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry”, espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor a frio.

DAP – Diâmetro na Altura do Peito.

DMA-80 – Do inglês “Direct Mercury Analyser[®]”, analisador direto de mercúrio, modelo DMA-80, da Millestone (Italia).

FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo

Hor-Org – Horizonte orgânico

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

TD AAS – Do inglês “Thermodesorption Atomic Absorption Spectrometry”, espectrometria de absorção atômica acoplada a termodessorção.

UNEP – do inglês “United Nations Environmental Program”, Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas.

US EPA – do inglês “United States Environmental Protection Agency”, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

WHO – do inglês “World Health Organization”, Organização Mundial de Saúde.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Espécies vegetais amostradas. Os números representam a quantidade de plantas amostradas de cada espécie.	23
Tabela 2. Concentração, volume e massa de analíto (Hg) usados para construir as curvas de calibração.	31
Tabela 3. Níveis usados para cada fator no planejamento de experimentos.	32
Tabela 4. Concentração de Hg e porcentagem em peso das frações granulométricas de algumas amostras coletas na área experimental antes da queima (n=3, para todas as amostras).	43
Tabela 5. Concentração de Hg das amostras avaliadas. A concentração (media ponderada) nas amostras peneiradas foi calculada a partir da concentração e a porcentagem em massa de cada fração granulométrica; (n=3, para todas as amostras).	44
Tabela 6. Concentração de Hg na fração de 0,297-0,150 mm das amostras avaliadas antes e depois da segunda moagem. (n=3, para todas as amostras).	44
Tabela 7. Determinação da concentração de Hg de duas amostras de folhas a partir da análise usando uma única cela metálica e a partir da análise simultânea de duas ou três sub-amostras.	45
Tabela 8. Comparativa da concentração certificada e a concentração determinada de Hg em folhas de pêssego (NIST 1547), folhas de maçã (NIST 1515), solo San Joaquin (NIST 2709) e um sedimento de rio (GBW-08301); (média e intervalo de confiança a 95%).	46

Tabela 9. Concentração média de Hg (em base seca) da serrapilheira, sub-bosque, folhas, casca e madeira na floresta da área experimental da queimada.	49
Tabela 10. Concentração de Hg total em vegetação da Amazônia. ...	50
Tabela 11. Concentração média de Hg nas amostras de solo no horizonte orgânico ou nas cinzas e no solo mineral nas profundidades de 0-1, 1-2, 2-5 cm antes e depois da queima (n=6, para todas as amostras).	52
Tabela 12. Concentração de Hg total em solos da Amazônia.	53
Tabela 13. Estoque e carga de Hg (g ha^{-1}) da vegetação da parcela de floresta antes da queima (ver valores de n na tabela 9).....	56
Tabela 14. Carga de Hg e teor de matéria orgânica no solo da parcela de floresta antes e depois do experimento de queima (n=6, para todas as amostras).....	58
Tabela 15. Porcentagem em peso dos elementos Ca e C e perda de Hg durante a queima das amostras de horizonte orgânico coletadas.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Descrição esquemática dos tipos de fontes de emissão e dos processos de remobilização que afetam a distribuição de Hg no ambiente. ASGM: Mineração artesanal de ouro, Ext. de comb. F.: Extração de combustíveis fósseis. Adaptada da UNEP (2003).	11
Figura 2. Localização geográfica da área experimental localizada a 14 Km da cidade de Rio Branco (AC).	20
Figura 3. Esquema da área experimental. A) área derrubada e queimada, B) área onde foi realizado o levantamento florístico e a amostragem.	21
Figura 4. Localização dos transectos (linhas a 30, 150 e 270° do norte), áreas de trabalho (quadros pequenos situados sobre cada transecto de 2x2m), pontos de amostragem de solos e levantamento de perfis de temperatura (áreas de trabalho com círculos vermelhos).	24
Figura 5. Termopares dispostos em diferentes profundidades do solo para perfis de temperatura durante a queimada.	26
Figura 6. Imagens da parcela a) antes, b) no início, c) durante e d) depois da queima.	27
Figura 7. Esquema do Analisador Direto de Mercúrio DMA-80 (adaptado de Milestonerl.com).	30
Figura 8. Esquema do sistema de termodesorção acoplado a um espectrômetro de absorção atômica (TD-AAS).	36
Figura 9. Curva analítica, equação de calibração, e coeficiente de correlação do método de determinação de Hg usando a) o passo ótico maior e b) o passo ótico intermédio da triple cela de detecção do analisador	

direto de mercúrio (DMA-80). 40

Figura 10. Concentrações de Hg obtidas no DMA-80 variando a massa de amostra analisada para: a) o material de referência NIST 1547 (●), NIST 1515 (▲), uma amostra de folha de *Theobroma cacao* L. (◆) e uma amostra de sub-bosque coletada na área experimental (■) e b) uma amostra de horizonte orgânico (■) uma amostra de solo (▲) e uma amostra de cinza (●). Aquecimento da amostra: 200°C (60 s) e 650°C (105 s); e fluxo de arraste de ar comprimido. 41

Figura 11. Diagrama de Pareto do teste de robustez para a análise de a) amostras vegetais, e b) amostras de solo. 1) A pressão de gás (ar comprimido) 2) O tempo de antecedência da descontaminação das celas, 3) massa de amostra analisada 4) A temperatura de secagem, 5) A temperatura de calcinação, 6) o tempo de secagem e 7) o tempo de calcinação da amostra. 47

Figura 12. Concentração de Hg nas folhas amostradas na floresta da área experimental da queimada. **(A)** *Carapa guianensis* Aubl., **(B)** *Tetragastris altissima* (Aubl.) Swart., **(C)** *Theobroma cacao* L., **(D)** *Trichilia* Sp., **(E)** *Quararibea guianensis* Aubl., **(F)** *Metrodorea flavida* Krause, **(G)** espécie de nome científico não identificado com nome comum de Pirarara Branca, **(H)** *Hevea Brasiliensis* Muell. Arg., **(I)** *Alseis* sp., **(J)** *Urera* sp. 48

Figura 13. Diagrama Box-plot das concentrações de Hg para cada profundidade de solo amostrada. 52

Figura 14. Carga de Hg no solo: a) no horizonte orgânico antes (▲) e depois (●) da queima, b) no solo de profundidade 0-1 cm, antes (▲) e depois (●) da queima. 58

Figura 15. Termogramas representativos das amostras de solos, a linha preta é a sinal do Hg e a linha vermelha e a sinal de fundo. 58

Figura 16. Temperatura máxima registrada por cada termopar em cada ponto de coleta a profundidades de 0, 2 e 5 cm da superfície do solo. * Termopares colocados a aproximadamente a 2 metros da área de trabalho correspondente.	62
Figura 17. Relação Ca/C vs. perda de Hg no horizonte orgânico do solo durante a queima.	63

1. INTRODUÇÃO

O destino do Hg dentro de seu ciclo ganhou grande interesse a nível global a partir dos anos 50 e 60, época na qual ocorreram grandes acidentes de contaminação na região de Minamata (Japão, Fujiki, 1972; Ross, 1996) e no Iraque (Bakir *et al.*, 1973). Esses incidentes demonstraram a necessidade de compreender em cada aspecto os mecanismos de transporte do Hg através dos diferentes compartimentos ambientais a fim de evitar processos como sua bioacumulação e biomagnificação nos organismos aquáticos.

O Hg emitido para a atmosfera além de poder ser transferido para sistemas aquáticos (processo que pode estar associado a uma maior biodisponibilização e transformação para compostos mais tóxicos como o metilmercúrio), também pode ser depositado nos sistemas florestais, e em vista que a Amazônia brasileira é coberta por $0,4 \times 10^9$ ha de floresta, ou seja, 10% da área coberta por florestas no planeta, justifica-se a importância de estudar os processos de transferência do Hg nesse ecossistema. Esta necessidade aumenta se for considerada a pequena quantidade de dados já obtidos em áreas de florestas tropicais úmidas, sendo que a maioria dos dados disponíveis foram obtidos de florestas temperadas e boreais. No caso específico da Amazônia a fonte de emissão antrópica de maior relevância está associada ao uso desse elemento em atividades artesanais de mineração de ouro, cujas práticas atingiram seu máximo entre os anos 80 e início dos anos 90. Apesar da queda na produção de ouro também representar uma queda nas taxas de emissão atmosférica de Hg, o passivo deixado pelos mais de 10 anos de atividade garimpeira é enorme (Wasserman *et al.*, 2001).

Nos ecossistemas florestais o Hg presente nos solos pode ser originário de depósitos minerais naturais, porém o solo e a vegetação também atuam como sumidouros, captando parte do Hg presente na atmosfera através da precipitação e da deposição seca, diminuindo sua mobilidade no ambiente. O Hg previamente depositado na vegetação e nos solos pode ser remobilizado com o desmatamento

das florestas. Na Amazônia brasileira a prática mais comum de desmatamento consiste em cortar a vegetação de parcelas de floresta com a subsequente queima da biomassa residual. As temperaturas atingidas durante a queima promovem a liberação e emissão do Hg e, após queimada, o equilíbrio de intercâmbio de espécies de Hg entre o solo e a atmosfera é deslocado para um aumento das emissões atmosféricas do solo já sem cobertura vegetal (Almeida et al. 2005; Magarelli et al. 2005).

Segundo o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em média, a taxa anual de desmatamento na Amazônia Brasileira foi de $1,7 \times 10^6$ ha para o período compreendido entre os anos 2000-2010. Pirrone et al. (2010) classificou a queima de biomassa como a segunda causa de maior aporte nas emissões globais de Hg, demonstrando a potencial importância deste mecanismo de re-emissão de Hg. Existem já alguns trabalhos onde foi estimada a taxa de emissão anual de Hg decorrente do desmatamento na Amazônia (Veiga et al., 1994; Lacerda et al., 1995; Roulet et al., 1999), embora, esses valores (mais detalhes na seção 5.4) foram calculados principalmente a partir de estimativas do aporte do solo e da vegetação que precisam ser reconsideradas devido à falta de dados experimentais. Com a finalidade de obter dados experimentais relativos ao impacto das queimas da floresta amazônica sobre as emissões de Hg, iniciou-se uma pesquisa com experimentos de corte e queima controlada de parcelas de floresta localizadas em diferentes setores da Amazônia brasileira (Michelazzo et al., 2010).

Este trabalho faz parte do projeto individual FAPESP “Impacto do desflorestamento sobre as emissões de Hg em floresta tropical da região amazônica” e apresenta os resultados obtidos referentes à emissão de Hg durante a queima programada de uma parcela de floresta tropical primária localizada nas proximidades da cidade de Rio Branco, no estado do Acre (Brasil). Em paralelo, também estão sendo estudadas as mudanças dos fluxos de emissão/evaporação de Hg no solo após queima de floresta, coordenado pelo Prof. Dr. Anthony Carpi do John Jay College da Cidade Universitária de Nova York (USA). Esta pesquisa está sendo realizada em

conjunto a um amplo programa de estudos destinados a quantificar as principais emissões e parâmetros de consumo de biomassa em queimas de floresta amazônica desenvolvidos por pesquisadores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e da Universidade Estadual Paulista (UNESP) sob a coordenação do Prof. João Andrade de Carvalho Jr. (*e.g.* Neto et al., 2009, 2011; Carvalho et al., 2010; d'Oliveira et al., 2011).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL.

O objetivo principal deste trabalho é contribuir para a avaliação do impacto do desmatamento da floresta tropical da região Amazônica sobre as emissões de Hg devidas tanto à queima de biomassa, quanto às emissões na interface solo-atmosfera durante a queimada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- a) Quantificar o estoque de mercúrio presente na biomassa no sítio de estudo (parcela de 2,25ha localizada a 14 km da cidade de Rio Branco (AC).
- b) Quantificar o estoque de mercúrio presente no solo no sítio de estudo antes e depois das queimadas;
- c) A partir dos resultados obtidos em a e b, quantificar as emissões de Hg durante a queima da floresta e calcular os fatores de emissão;
- d) Avaliar o impacto da temperatura do solo sobre as emissões de Hg pelo solo;
- e) Determinar as espécies de mercúrio presentes nos solos estudados antes e após a queimada.
- f) Avaliar diferentes indicadores de severidade do fogo, tais como medidas diretas de temperatura e a razão da concentração de Ca e C no solo após queimada.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Mercúrio.

O Hg tem sido catalogado como um dos poluentes prioritários por várias agências internacionais, tais como, o “Programa Ambiental das Nações Unidas”, a “Organização Mundial da Saúde” e a “Organização para Alimentação e Agricultura das Nações Unidas (UNEP, 2002; WHO, 2003; FAO 2003). Ele pode estar presente em 3 estados de oxidação: Hg(0), Hg(I), Hg(II). O Hg(II) pode se unir com vários ligantes inorgânicos tais como S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{2-} (O'Driscoll, 2005; Zhang, 2006), e ligantes orgânicos de baixo peso molecular tais como os íons metilo, etilo, fenilo, oxaloacetato, citrato, *etc.* ou de elevada massa molecular como as substâncias húmicas (ácido fúlvico e ácido húmico) (Meech *et al.*, 1998). O Hg geralmente está presente em sua forma inorgânica (sais) ou orgânica em solos, água, sedimentos e biota, e na forma elementar gasosa na atmosfera (Rice *et al.*, 1997).

3.2 Toxicologia do mercúrio.

Os compostos mercuriais são substâncias de alto potencial tóxico que podem causar danos adversos nos sistemas nervoso, reprodutivo, digestivo, renal, cardíaco, imunológico, respiratório, entre outros. A rota de contaminação humana por mercúrio pode ser tanto ocupacional (mineração, indústrias, lâmpadas fluorescentes) como ambiental (consumo de peixe contaminado) (UNEP, 2002). Uma das principais rotas de exposição dos humanos ao mercúrio é por inalação onde os vapores são absorvidos rapidamente e o Hg(0) pode ser oxidado no corpo para Hg^{2+} , ligando-se a proteínas e armazenado-se no baço e nos rins, provocando uma baixa taxa de remoção. Entre os sintomas observados após inalação de Hg estão os distúrbios neurológicos e comportamentais. Uma outra rota de exposição é através do consumo de peixe onde o Hg está presente principalmente como metilmercúrio (CH_3Hg^+), uma das espécies mercuriais de maior potencial tóxico. Esta é eficientemente absorvida

pelo tracto gastrointestinal passando as barreiras da placenta e a hematoencefálica. Os sintomas decorrentes da exposição ao metilmercúrio são de origem neurológica e consistem em distúrbios visuais como escotomas (visão turva) e redução do campo visual, ataxia (baixa coordenação para andar), parestesia (insensibilidade na pele), neurestesia (dor nos nervos), perda da audição, disartria (dificuldade na articulação das palavras), deterioração mental, tremor muscular, distúrbio da mobilidade e, nos casos de exposição grave, paralisia e morte (WHO, 2002; Craig, 2003).

3.3 Mecanismos de transporte biológicos do mercúrio.

Existem vários mecanismos de transporte de Hg através dos diferentes compartimentos ambientais. Este elemento ingressa na atmosfera a partir de fontes naturais (e.g., vulcões e oceanos) e antrópicas (e.g., queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos) (Grigal, 2003). Na atmosfera o Hg existe principalmente nas três formas seguintes: Hg gasoso elementar (Hg^0), mercúrio gasoso reativo (Hg^{2+}) e o mercúrio particulado (Hg(P)) (Schroeder e Munthe, 1998; Lin e Pehkonen, 1999). Em áreas remotas, sem fonte antrópica local de Hg, as concentrações de Hg(P) são geralmente baixas e o Hg gasoso contribui com a maior parte (> 99%) da concentração de Hg no ar (Munthe *et al.*, 2001). Na vegetação terrestre, o Hg provém principalmente da atmosfera, depositando-se nas folhas via precipitação (deposição úmida) e deposição seca (Rea *et al.*, 1996). Neste processo o dossel atua de maneira bastante eficiente como armadilha em razão da grande área superficial que permite a retenção do Hg atmosférico por processos de adsorção e por troca gasosa nos estômatos das folhas (Noelle, 2009). Estudos sugerem que muitas espécies gasosas depositam-se mais rapidamente em dosseis com maiores índices de área foliar, com resistência estomática mínima e maior superfície áspera (Zhang *et al.*, 2003). O Hg depositado pode ser incorporado nos tecidos das plantas e ser transferido para o solo através da deposição da serrapilheira e de sua subsequente decomposição, ou ainda por via de transprecipitação (chuva que atravessa a copa e fica enriquecida em Hg devido à lavagem dos compostos de Hg depositados na superfície folhar) (Rea *et al.*, 1996; Fostier *et al.*, 2000; Mélières *et*

al., 2003; Silva-Filho *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2009). A transferência do Hg do solo para a planta via sistema radicular é geralmente considerada como desprezível, exceto em solos fortemente contaminados por Hg (Rea *et al.*, 2002; Ericksen e Gustin, 2003).

3.4 Desflorestamento da Amazônia.

A bacia Amazônica contém a maior floresta tropical do mundo, com uma área de cerca de 4×10^6 km². O desmatamento desta região tem importantes efeitos em sistemas climáticos e hidrológicos, nos reservatórios de carbono, nas emissões atmosféricas de compostos químicos, na fragmentação da paisagem, na biodiversidade, nos sedimentos dos rios e na fertilidade do solo. Além disso, é conhecido que é responsável pela re-emissão de pelo menos uma parte do Hg acumulado na biomassa e nos solos, e pode alterar significativamente os ciclos de emissão e deposição entre sistemas terrestres e a atmosfera (Roulet *et al.*, 1999; Fostier *et al.*, 2000; Farella *et al.*, 2006). A prática de desmatamento mais comum na Amazônia é denominada usualmente como “Slash and burn” (Farella *et al.*, 2001), método que consiste em derrubar manualmente uma parcela de floresta com a posterior queima da biomassa residual. As cinzas produzidas da queima são ricas em nutrientes e atuam como fertilizantes naturais das terras tropicais, trazendo novos aportes de nutrientes aos solos e reduzindo sua acidez (Fabian *et al.*, 2005; Mainville *et al.*, 2006; Béliveau, 2008). Porém, essa fertilização é de curta duração e geralmente em poucos anos depois da queimada a concentração de nutrientes diminui consideravelmente. Fatores como altas precipitações e condições climáticas intensas contribuem para a lixiviação de nutrientes e erosão do solo (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2000; Wick *et al.*, 2005). Essa fertilização de curto prazo freqüentemente leva a um uso das terras de até uns poucos anos, obrigando às famílias de agricultores a repetir constantemente as práticas de corte e queima de novas parcelas de floresta, levando a um uso não sustentável do capital florestal.

Durante os últimos 40 anos, fatores políticos e econômicos levaram a uma migração massiva para a Amazônia brasileira. Milhares de famílias se estabeleceram em comunidades rurais para realizar práticas de atividades de subsistência (Laurance, 2000). A intensificação da ocupação da Amazônia causou uma marcada aceleração da taxa de desmatamento. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), nos últimos 20 anos foi derrubado 6,34% ($33,3 \times 10^6$ ha) da floresta da Amazônia legal, e conforme o INPE a taxa anual de desmatamento entre 2000 e 2010 foi de $1,7 \times 10^6$ ha/ano.

3.5 Emissões de mercúrio.

A figura 1 apresenta uma descrição esquemática dos tipos de fontes de emissão e dos processos de remobilização que afetam a distribuição de Hg no ambiente. As fontes antrópicas primárias são aquelas em que o Hg de origem geológico é mobilizado e liberado para o ambiente a partir de processos antrópicos. Os dois principais tipos de fontes antrópicas primárias são a mineração (de Hg ou de outro mineral quando o Hg é um contaminante ou um subproduto) e a extração de combustíveis fósseis onde o Hg está presente como um contaminante traço.

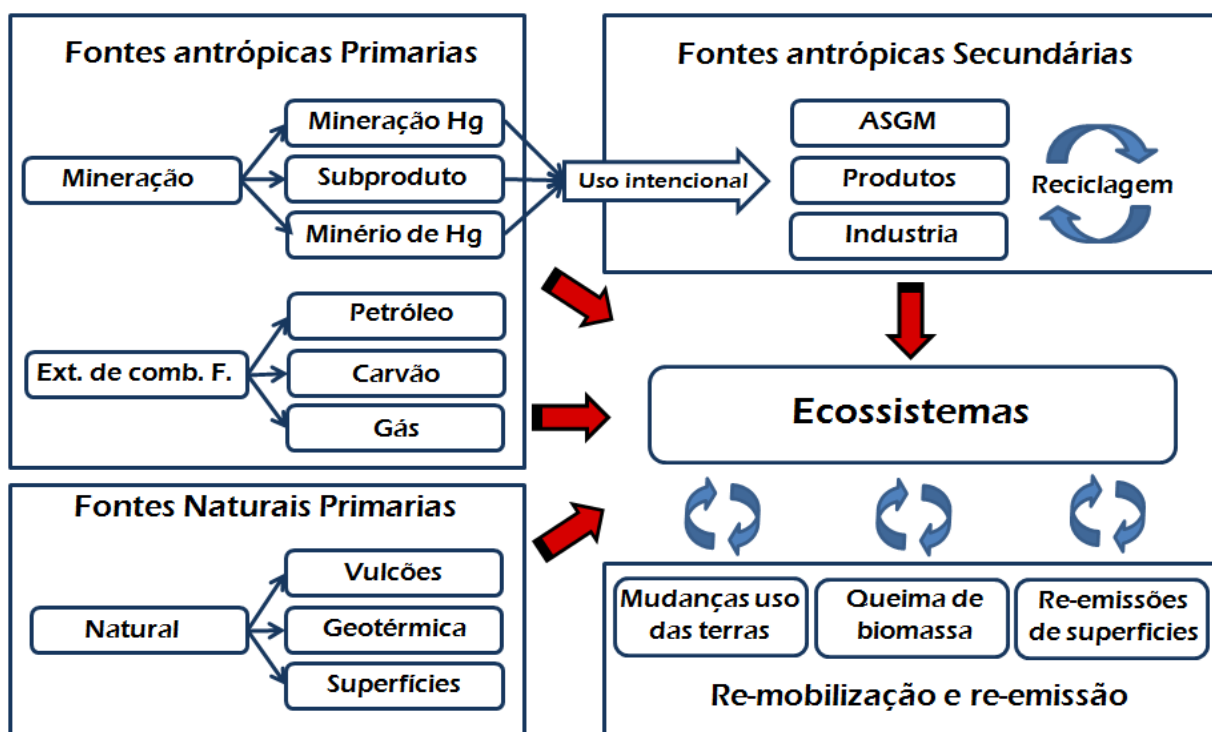


Figura 1. Descrição esquemática dos tipos de fontes de emissão e dos processos de remobilização que afetam a distribuição de Hg no ambiente. ASGM: Mineração artesanal de ouro, Ext. de comb. F.: Extração de combustíveis fósseis. Adaptada da UNEP (2003).

As emissões de fontes antrópicas secundárias ocorrem a partir do uso intencionado Hg como as geradas nas indústrias, na fabricação de produtos e na mineração artesanal de ouro. Nesses dois tipos de fontes, as emissões ambientais podem ocorrer mediante descargas diretas de gases de exatção ou efluentes. As fontes primárias naturais são aquelas onde o Hg de origem geológico é liberado mediante processos naturais tais como vulcões, processos geotérmicos ou evasão de superfícies naturais geologicamente enriquecidas com Hg. Em adição a esses três tipos de fontes, a distribuição do Hg é afetada por processos de reemissão e remobilização tais como a queima de biomassa, havendo casos onde não é possível distinguir se o Hg é de origem natural ou antrópico (UNEP, 2003).

3.5.1 Emissões de Hg provenientes da queima de biomassa.

Os ecossistemas florestais (solo e vegetação) atuam como sumidouros de Hg, limitando sua mobilidade no meio ambiente (Oliveira *et al.*, 2001). Nos solos, componentes como argilas, minerais, oxi-hidróxidos, matéria orgânica, etc. são responsáveis pela retenção de Hg, dependendo do tipo de solo e do horizonte considerado (Valle *et al.*, 2005). Durante o processo de queima de uma floresta, o Hg pode ser remobilizado e reemitido à atmosfera. Os incêndios florestais são fenômenos muito complexos que dependem da fonte de combustível (composição, massa, estrutura, teor de umidade), das condições atmosféricas (temperatura, vento, umidade, insolação) e do clima (*i.e.* seco ou úmido). A dessorção térmica do Hg, especialmente do solo, é fortemente dependente das características da queima (temperatura alcançada, duração, etc.), das espécies de Hg presentes e do tipo de ligação deste com a matriz (Valle *et al.*, 2005). Para a biomassa, o fator de emissão (FE) de Hg também está correlacionado com a eficiência de combustão da biomassa, a qual é definida como a relação entre a biomassa consumida durante a queima e a biomassa total. O FE é geralmente associado ao tipo de combustível, à carga de combustível, às características do combustível (incluindo teor de água), à severidade e dinâmica do fogo. A remobilização do Hg emitido a partir de práticas de queima de florestas se deve a vários processos:

- 1) Volatilização do Hg estocado na biomassa, o qual é quase que totalmente emitido para a atmosfera durante a queima (Veiga, 1994; Friedli *et al.*, 2003);
- 2) Emissão atmosférica por dessorção térmica do Hg presente no solo (Harden *et al.*, 2004; Valle *et al.*, 2005; Engle *et al.*, 2006; Michelazzo *et al.* 2010);
- 3) Emissão atmosférica do Hg presente no solo exposto após desflorestamento (Sigler *et al.*, 2003; Cordeiro *et al.*, 2002; Magarelli e Fostier, 2005);
- 4) Transferência direta do solo para o sistema aquático por lixiviação (Roulet *et al.*, 2000; Fostier *et al.*, 2000).

Observa-se que os processos (1) e (2) podem levar a um aumento imediato das concentrações do Hg na atmosfera em escala local e regional, enquanto que os processos (3) e (4) são susceptíveis de afetar o ecossistema regional em longo prazo.

3.5.2 Fator de emissão de Hg para queimas de florestas.

Têm sido usadas principalmente duas metodologias para estimar os fatores de emissão de Hg. Uma delas é chamada “centered plume composition” onde o fator de emissão de Hg é calculado a partir de uma correlação previamente estabelecida entre este parâmetro e um parâmetro chamado “enhancement ratio (ER)”, definido como $\Delta C_{Hg}/\Delta C_{CO}$, onde C_{CO} e C_{Hg} correspondem à concentração atmosférica de CO e de todas as espécies de Hg, respectivamente, e ΔC_{Hg} e ΔC_{CO} correspondem as diferenças de concentrações entre a pluma e o valor de background. Na pluma, as medidas são realizadas com o uso de um analisador de mercúrio gasoso embarcado em uma aeronave. O fator de emissão (FE, expresso em $\mu g\ kg^{-1}$ de combustível queimado) é assim calculado como sendo um múltiplo do ER (ppb de Hg/ppb de CO). O outro método consiste em medir a diferença da carga de Hg na biomassa e no solo antes e depois da queima, sendo este o método empregado neste trabalho. No primeiro método, obtêm-se estimativas em unidade de massa de Hg por massa de combustível queimado, enquanto que no segundo a unidade é de massa de Hg por área de floresta queimada. A conversão entre estes dois tipos de fatores de emissão necessita que os valores específicos de combustível queimado por unidade de área de floresta sejam conhecidos, mas na maioria dos casos estes valores são estimados em razão da falta de medidas em campo. (Friedli et al., 2009)

Pirrone *et al.* (2010) fizeram uma estimativa global das emissões anuais de Hg, obtendo um valor médio de $7500\ ton\ Hg\ ano^{-1}$ e estimaram a partir do método de “centered plume composition” um aporte de $675\ ton\ ano^{-1}$ por parte da queima de biomassa. Eles também afirmaram que a região da Amazônia é um exemplo onde a aplicação dessa metodologia pode ser de uso limitado devido à baixa capacidade de

detecção de fogos e de avaliação das áreas queimadas para incêndios de pequena escala, e a estimativas incorretas da quantidade de combustível consumido.

3.5.3 Emissões de Hg provenientes da mineração de ouro.

A mineração artesanal de ouro é uma das principais fontes de emissão de Hg na região da Amazônia. Nessa atividade, o mercúrio é utilizado para amalgamar o ouro encontrado nos sedimentos. A liga Hg-Au é aquecida posteriormente, ocasionando a volatilização do mercúrio diretamente para o meio atmosférico. Estima-se que na última corrida de ouro da região da Amazônia (anos 80 e inícios do 90 a quantidade de Hg lançada no ambiente tenha ultrapassado as duas mil toneladas (Mallas e Benedito, 1986; Cleary, 1994). A partir da década de 80, várias pesquisas foram realizadas na região divulgando altos teores de mercúrio em sedimento, peixes e cabelos humanos, os quais foram atribuídos às atividades de garimpos de ouro (Wasserman *et al.* 2007; Barbieri *et al.* 2009; Oliveira *et al.*, 2010; Kasper *et al.* 2012).

3.5.4 Bioacumulação do mercúrio.

O Hg emitido para a atmosfera pode ser eventualmente depositado local e globalmente em sistemas aquáticos, ser oxidado a Hg(II) e posteriormente transformado em metilmercúrio por vários mecanismos, principalmente reações mediadas por bactérias. Devido à lipossolubilidade do metilmercúrio, ele é bioacumulado e biomagnificado nas cadeias alimentares, resultando em altas concentrações em organismos superiores. Como exemplo, Bastos *et al.*(2007) determinaram maiores concentrações de Hg em quatro espécies de peixes piscívoros (0,453-1,053 $\mu\text{g g}^{-1}$) em comparação com uma espécie de peixe detritívora de peixe (0,098-0,116 $\mu\text{g g}^{-1}$) na Rio Madeira (Brasil). A bioacumulação do Hg pode inclusive causar importantes implicações para a saúde humana, especialmente das comunidades ribeirinhas cuja alimentação está baseada no consumo de peixe (Harada *et al.*, 2001; Fillion *et al.*, 2006; Bastos *et al.* 2006; Passos *et al.*, 2007).

3.6 Determinação de mercúrio total.

A determinação de Hg total em amostras de vegetação e solo (entre outras matrizes) é comumente realizada por espectroscopia de fluorescência atômica de vapor frio (CV AFS) (Bloom and Fitzgerald 1988, Bloom 1989) ou por espectroscopia de absorção atômica de vapor frio (CV AAS) (U.S. EPA 1991; Zhu *et al.*, 1993). Nos dois casos, determina-se o Hg na sua forma reduzida Hg^0 . Por esta razão, um pré-tratamento das amostras é geralmente necessário que inclui uma etapa de digestão ácida em chapa de aquecimento ou forno de micro-ondas, uma etapa de redução do $Hg(II)$ a $Hg(0)$ usando um agente redutor como $SnCl_2$, e uma etapa de separação líquido-gás (Gao *et al.*, 2012). Entretanto, a liberação do Hg contido na amostra e sua redução podem também ser obtidas diretamente por termodessorção quando a amostra é submetida a um processo de decomposição térmica, evitando assim as etapas de pré-tratamento, reduzindo o tempo de análise e evitando a geração de qualquer tipo de material de descarte líquido (Magalhães *et al.*, 1997). Nos quinze últimos anos, equipamentos totalmente mecanizados que incluem uma etapa de decomposição térmica da amostra, a preconcentração do Hg^0 em colunas de areia de ouro e a detecção do Hg por espectrometria de absorção atômica começaram a ser comercializados (Boylan and Kingston 1998) e o método foi validado pela US EPA (US EPA, 2007). Além de permitir um aumento da frequência analítica e diminuir os riscos de contaminação por manipulação da amostra, este método apresenta a vantagem de garantir uma completa liberação do Hg da matriz.

3.7 Especificação química de mercúrio.

A disponibilidade e a mobilidade do Hg estocado nos diferentes compartimentos ambientais dependem das concentrações das espécies mercuriais presentes nos mesmos. A espécie química* e a fase (gasosa, líquida ou sólida) na

* Forma específica de um elemento definido como a composição isotópica, eletrônica ou estado de oxidação, e/ou estrutura molecular ou de complexo (Templeton *et al.*, 2000)

qual se encontra o elemento desempenham um papel importante na toxicidade e na exposição do Hg para os organismos vivos. Entre outros aspectos, isso influencia:

- a disponibilidade física para a exposição - se o Hg está fortemente ligado a um material absorvente, ele apresenta baixa biodisponibilidade;
- o transporte interno dentro do organismo para o tecido sobre o qual tem efeitos tóxicos - por exemplo, a passagem da membrana intestinal ou a barreira hematoencefálica.
- a sua acumulação, bio-modificação, desintoxicação e excreção nos tecidos.

(Santos *et al.* 2003)

Técnicas de análise e/ou de preparo de amostras têm sido desenvolvidas para a especiação e o fracionamento do Hg: 1) extração química sequencial, 2) análise de absorção de raios X, 3) cromatografia líquida e gasosa acoplada a vários tipos de técnicas de detecção (tais como espectrometria de massas) e 4) termodesorção acoplada a espectrometria de absorção atômica (TD AAS) (Valle *et al.*, 2005; Durão *et al.* 2009, Kim *et al.*, 2003).

A extração química sequencial é baseada na extração de espécies de Hg em diferentes soluções, permitindo identificar diferentes espécies de Hg através de suas propriedades físico-químicas, tais como solubilidade em água ou em soluções alcalinas e ácidas (Sladek *et al.*, 2003). A análise espectroscópica de absorção de raios X usa uma fonte de luz sincrotron de alta energia para identificar as espécies com base em seu padrão de dispersão (Kim *et al.*, 2003). No entanto, esta técnica é de difícil uso para identificar Hg⁰ devido a um elevado limite de detecção para esta espécie. Cattani *et al.* (2008) e Park *et al.* (2011) usaram cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massas para determinar metilmercúrio e espécies inorgânicas de Hg em amostras de solos.

De acordo com Sladek *et al.* (2003) a termodesorção acoplada a espectrometria de absorção atômica é uma das técnicas mais adequadas para

identificar Hg^0 e diferenciá-lo das formas de Hg^{2+} ligadas a matrizes sólidas. A determinação das fases de Hg por termodessorção e espectrometria de absorção atômica (TDAAS) é baseada na específica dessorção térmica ou decomposição dos compostos de Hg dos sólidos a diferentes temperaturas. Essa técnica foi usada em pesquisa de compostos de Hg em solos e sedimentos poluídos e foi demonstrado que é possível distinguir diferentes formas de ligação do Hg usando amostras enriquecidas com padrões de Hg a partir de características da liberação térmica (Windmoller *et al.*, 1996; Biester and Scholz, 1997; Biester *et al.*, 2000; Higuera *et al.*, 2003; Durão, 2009).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 TRABALHO DE CAMPO.

O trabalho de campo do presente trabalho teve suporte do projeto temático FAPESP 2008/04490-4 “Combustão de biomassa da floresta amazônica”, que em conjunto estão destinados a quantificar as principais emissões e parâmetros de consumo de biomassa em queimas de floresta amazônica desenvolvidos por pesquisadores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e da Universidade Estadual Paulista (UNESP) sob a coordenação do Prof. João Andrade de Carvalho Jr. (*e.g.* Neto et al., 2009, 2011; Carvalho et al., 2010; d’Oliveira et al., 2011).

4.1.1 Área experimental.

4.1.1.1 Localização da área experimental.

A área experimental escolhida para contribuir à determinação do fator de emissão de Hg decorrente da queima de floresta amazônica é uma parcela de floresta localizada dentro das instalações da unidade de pesquisa da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) no estado de Acre, a 14 km da cidade de Rio Branco (figura 2). A parcela tem uma dimensão de 2,25 hectares (150 m x 150 m). As coordenadas geográficas do sítio de estudo são 10° 01’ 44’’S e 67° 40’ 50’’ W e ele está situado a 160 m acima do nível do mar. A área de estudo é situada na encosta da floresta amazônica, com uma topografia predominantemente plana com declives em torno de 5% a 10%. A vegetação é predominante de bosque semiperenifolia, com formações de floresta aberta e densa, onde a parte não florestal está formada principalmente por pastos e cultivos de subsistência (Neves, 2003).

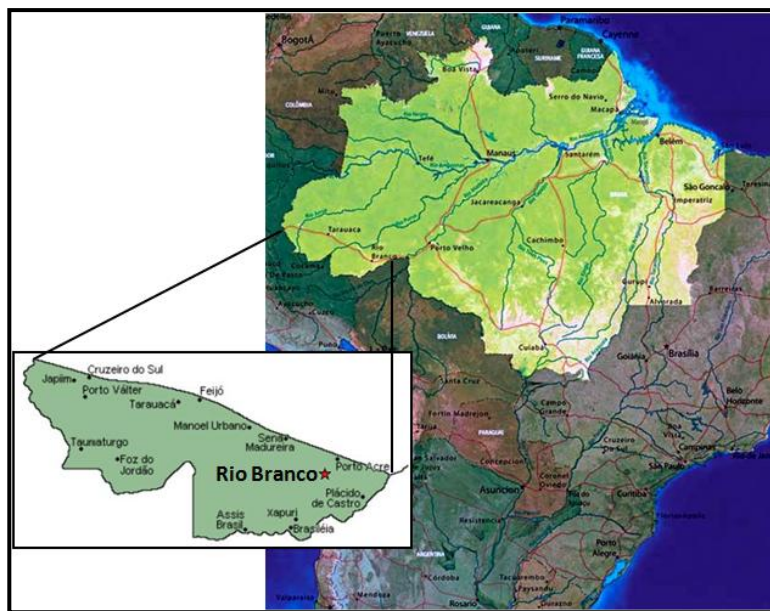


Figura 2. Localização geográfica da área experimental localizada a 14 km da cidade de Rio Branco (AC).

4.1.1.2 Caracterização do clima e do solo.

O clima da região é do tipo Aw pela classificação de Koeppen (Setzer 1966), definido como clima equatorial quente e úmido, com inverno seco e verão úmido, com precipitação anual média de 1874 mm e temperatura anual média de 24°C. Os dados de precipitação foram obtidos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) durante o período de 1961 a 2010. Cada ano, as menores médias de precipitação são registradas entre os períodos de Junho-Agosto (174 mm mês⁻¹) e Julho-Setembro (229 mm mês⁻¹), sendo esta última, a época na qual foi feito o experimento da queima. O solo da floresta é um argissolo vermelho distrófico típico segundo o sistema brasileiro de classificação de solos (Embrapa, 2006) e é um Acrisol segundo a base referencial mundial do recurso do solo (FAO, 2006).

4.1.1.3 Descrição da área experimental.

Foi delimitada uma área experimental com uma dimensão de 150 x 150 m (2,25 ha) (Figura 3). A área **B** (área central) é um quadrado de 100 m de vértice (1

ha), e a área **A** é uma faixa de 25 m de largura localizada em torno da área B. A floresta das áreas A e B foi derrubada e queimada. O inventário florístico e a amostragem de biomassa e solos foram realizados na área B antes da derrubada e da queima da parcela. Esses procedimentos serão detalhados posteriormente. A seleção, delimitação e adequação da área experimental foram realizadas pelos membros do projeto temático de FAPESP mencionado na seção 4.1.

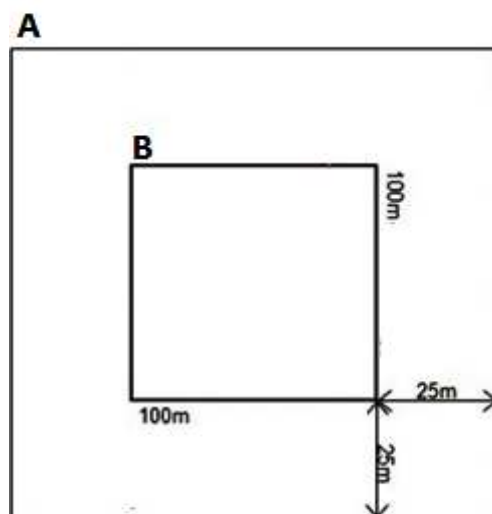


Figura 3. Esquema da área experimental. A) área derrubada e queimada, B) área onde foi realizado o levantamento florístico e a amostragem.

4.1.1.4 Caracterização da área central.

Antes do corte e queima da floresta foi realizado o levantamento florístico da vegetação presente dentro da área central de 1 ha pelos membros do projeto temático de FAPESP mencionado na seção 4.1. A mata em estudo é uma floresta tropical primária. Foi levantada uma densidade de 456 árvores com diâmetro à altura do peito (DAP) superior a 10 cm por hectare e 152 árvores com DAP entre 5 e 10 cm por hectare. As 10 espécies vegetais mais abundantes na área foram: 1) *Carapa guianensis* Aubl., 2) *Tetragastris altissima* (Aubl.) Swart., 3) *Theobroma cacao* L., 4) *Trichilia* Sp., 5) *Quararibea guianensis* aubl., 6) *Metrodorea flavida* Krause, 7) *Hevea Brasiliensis* Muell. arg., 8) *Alseis* sp., 9) *Urera* sp., e 10) mais uma espécie com nome científico não identificado (de nome comum Pirarara branca e família *Rutaceae*). No

total foram identificadas 128 espécies de 41 famílias diferentes com altura total média de 12,9 m, altura média do fuste de 7,89 m e DAP médio de 19,4cm.

4.1.2 Amostragem e coleta de dados da área experimental.

4.1.2.1 Amostragem de vegetação.

Antes de derrubar e queimar a parcela de floresta foram selecionadas algumas árvores pertencentes às dez espécies vegetais de maior abundância para realizar a coleta de folhas e segmentos de casca e madeira. A tabela 1 apresenta a relação do número de amostras coletadas de folhas, casca e madeira para cada espécie. O procedimento de amostragem consistiu em coletar 20 folhas por árvore a diferentes alturas e em remover do tronco um segmento de casca e madeira de aproximadamente 40 g. A determinação das espécies mais abundantes foi baseada nos resultados do inventário florístico. Também foram coletadas 5 amostras de serrapilheira e 5 amostras de sub-bosque em pontos uniformemente distribuídos ao longo da área experimental, cada uma delas com um peso aproximado de 0,5 kg. Todas as amostras vegetais foram embaladas em sacos plásticos e conduzidas ao laboratório. O procedimento de amostragem de vegetação foi baseado no método usado em estudos anteriormente realizados (Michelazzo *et al.* 2010).

Tabela 1. Espécies vegetais amostradas. Os números representam a quantidade de plantas amostradas de cada espécie.

Espécie	Nome científico	Folhas	Madeira	Casca
Andiroba	<i>Carapa guianensis</i> Aubl.	3	3	3
Breu vermelho	<i>Tetragastris altissima</i> (Aubl.) Swart.	9	3	3
Cacau da mata	<i>Theobroma cacao</i> L.	4	3	3
Cajuerinho	<i>Trichilia</i> Sp.	2	3	3
Envira sapotinha	<i>Quararibea guianensis</i> Aubl.	2	3	3
Pirarara	<i>Metrodorea Flavida</i> K. Krause	3	3	3
Pirarara branca	N.I. (Fam. Rutaceae)	2	3	3
Seringueira	<i>Hevea Brasiliensis</i> Muell. Arg.	3	3	3
Taboarana	<i>Alseis</i> Sp.	1	3	3
Urtiga Branca	<i>Urera</i> Sp.	1	3	3

N.I.: Nome científico não identificado

4.1.2.2 Traçado de transectos e seleção de pontos de amostragem de solos.

Na área B da parcela (figura 3) de floresta foram instalados equipamentos de medição de temperatura equipados com sistema de aquisição e estocagem de dados (*Datalogger*) com a finalidade de obter informações sobre a variação de temperatura do solo durante a queima. Para a disposição dos *dataloggers* e seleção dos pontos de coleta de amostras de solo foram demarcados 3 transectos dentro da área central com origem no centro da mesma. O primeiro transecto foi delimitado a 30° (aleatoriamente) em relação ao norte magnético e os outros 2 transectos foram delimitados a 120 graus e 240 graus em relação ao primeiro transecto. Ao longo de cada transecto foram demarcadas 4 áreas de trabalho de 2x2 m, 12 no total (Figura 4). Em cada área de trabalho, toda a biomassa presente antes da queimada foi pesada, bem como o carvão e a biomassa residuária após a queimada com o objetivo de se determinar a eficiência de combustão para o material fino (DAP<10 cm). Para mais detalhes sobre cálculos de biomassa e de eficiência de combustão ver Neto *et al.* (2009).

Cada área de trabalho foi identificada com um número, que corresponde à inclinação do transecto em relação ao norte magnético e um número entre 1 e 4 para cada transecto, sendo 1 para a área mais próxima ao centro e 4 para a área mais afastada do centro. Das 12 áreas de trabalho, as áreas 30-2, 30-3, 150-1, 150-2, 270-1 e 270-4 (áreas demarcadas com círculos vermelhos na figura 4) foram selecionadas para fazer amostragem de solos e coletar dados de temperatura durante a queima. As áreas foram escolhidas em função do tipo e da quantidade de biomassa presente na área.

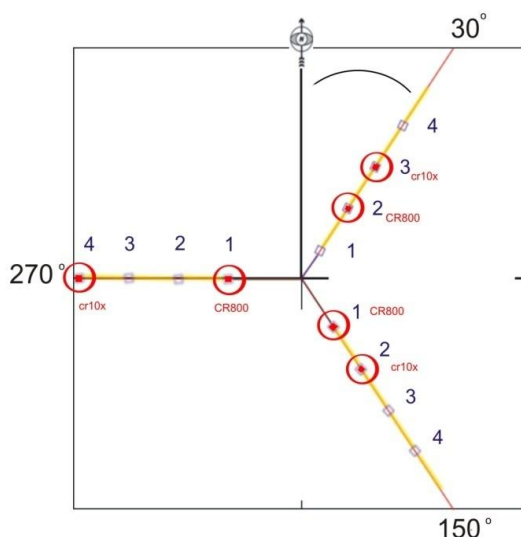


Figura 4. Localização dos transectos (linhas a 30, 150 e 270° do norte), áreas de trabalho (quadros pequenos situados sobre cada transecto de 2x2 m), pontos de amostragem de solos e levantamento de perfis de temperatura (áreas de trabalho com círculos vermelhos).

4.1.2.3 Amostragem do solo.

Foram coletadas amostras no horizonte orgânico (cuja espessura variou entre 0,5 e 1 cm aproximadamente) e de solo mineral nas profundidades de 0-1, 1-2 e 2-5 cm em cada uma das 6 áreas de trabalho selecionadas. Depois da queima foi feita uma segunda amostragem dos solos, coletando as cinzas e o solo em profundidades de 0-1, 1-2 e 2-5 cm nas mesmas 6 áreas de trabalho. Cada amostra

de solo foi coletada enterrando um anel de aço inoxidável de 10 cm de diâmetro e 6 cm de altura com listras gravadas a cada cm de altura, retirando o solo de cada profundidade de amostragem com uma colher de aço inoxidável. As amostras foram guardadas em sacos plásticos e identificadas (conforme a área de trabalho, a profundidade em que foi coletada e se foi coletada antes ou depois da queima). A seleção da espessura e as profundidades das camadas de solo coletadas e o método de coleta de solo foram definidos a partir de observações e conclusões obtidas de procedimentos de amostragem realizados em estudos anteriores (Michelazzo *et al.* 2010).

4.1.2.4 Registro de temperaturas durante a queima.

Foram programados 7 dataloggers para registrar a temperatura do solo a cada minuto, desde meio dia até meia noite durante o dia da queima. Foram usados 3 tipos de datalogger: CR10X (3 dataloggers), CR800 (3 dataloggers) e CR1000 (1 datalogger), fabricados por Campbell Scientific. Em cada uma das áreas selecionadas para a amostragem do solo foi instalado um CR10X ou um CR800, o datalogger CR1000 foi instalado no centro da área (Figura 4). A cada datalogger CR10X e ao datalogger CR1000 foram conectados 6 termopares, 3 deles colocados dentro das respectivas áreas de trabalho e os 3 restantes fora das mesmas, a uma distancia aproximada de 2 m. Cada grupo de 3 termopares foram instalados a 0, 2 e 5 cm de profundidade do solo (a profundidade 0 cm corresponde à interface entre o horizonte orgânico e o solo mineral). Os datalogger foram enterrados a aproximadamente 1,5 m de distancia da respectiva área de trabalho, a uma profundidade de 50 cm da superfície do solo. Nos datalogger CR800 foram conectados apenas 3 termopares sendo colocados também a 0, 2 e 5 cm de profundidade. A figura 5 apresenta 3 dos termopares de um datalogger, colocados a diferentes profundidades do solo.



Figura 5. Termopares dispostos em diferentes profundidades do solo para registrar perfis de temperatura durante a queimada.

4.1.3 Experimento de queima.

A queima da parcela de floresta foi realizada no dia 29 de setembro de 2011, dois meses depois da derrubada da floresta. A queima foi autorizada pelo Ministério Público Federal (processo número 2009.030.00.001438-4) no dia 13 de setembro de 2011. Esta foi executada por pessoal treinado em procedimentos de queima de floresta controlada. O corpo de bombeiros de Rio Branco (Acre) e a brigada de incêndios da EMBRAPA também participaram para prestar segurança durante a queima. O procedimento da queima começou às 13:30 h, o horário mais conveniente devido à menor umidade no ar, permitindo assim, maior sustentabilidade da queima. A fase de chama durou aproximadamente duas horas depois do início da queima. A figura 6 apresenta fotografias da parcela de floresta antes, durante e depois da queimada.



Figura 6. Imagens da parcela a) antes, b) no início, c) durante e d) depois da queima.

4.2 TRABALHO LABORATORIAL.

4.2.1 Padrões e Reagentes.

- Ácido clorídrico concentrado (Mallinckrodt).
- Ácido nítrico concentrado (Mallinckrodt): purificado usando um processo de destilação sub-boiling.
- Água ultra pura: obtida com purificador de água Milli-Q Academic.
- Peróxido de hidrogênio 30% (Merck).
- Solução padrão de $1,00 \text{ mg g}^{-1}$ de Hg (Tec-Lab).
- Solução padrão de $1,00 \text{ mg g}^{-1}$ de Ca (Tec-Lab).
- Óxido de Lantânio (>99%, Sigma-Aldrich)
- Materiais certificados de referência adquiridos do National Institute of Standard and Technology (NIST): SRM-1515 (Apple leaves), SRM -1547 (Peach leaves), SRM - 2709 (San Joaquin Soil), e da “International Electrotechnical Commission” (IEC): GBW-08301 River sediment.

Todo material usado para armazenamento de amostras ou preparo de soluções foi descontaminado em banho de HNO_3 10% (v/v) por 24 horas, lavado com água destilada, água deionizada e seco em capela de fluxo laminar.

4.2.2 Densidade e teor de matéria orgânica do solo.

Alíquotas de cada amostra de solo foram secas a 110 °C durante 24 h. Após secagem essas subamostras foram aquecidas a 450°C durante 6 horas para determinação do teor de matéria orgânica. Uma vez separada a alíquota necessária para o cálculo de teor de matéria orgânica o restante de cada amostra foi seca a temperatura ambiente em capela de fluxo laminar durante 48 h e armazenada em container plástico para as posteriores análises. A densidade aparente do solo foi calculada a partir do peso seco e o volume das amostras coletadas para cada profundidade de amostragem (excluindo o horizonte orgânico). Os dados de densidade do solo foram usados junto com os dados de teor de Hg para estimar a carga de Hg no solo da floresta estudada.

4.2.3 Quantificação de mercúrio total.

A determinação de Hg total foi realizada por combustão direta das amostras seguindo um método adaptado da U.S. EPA 7473, usando um analisador direto de Hg da Milestone (DMA-80 TRI-CELL). O equipamento consta de um amostrador automático com capacidade para 40 amostras, um forno de quartzo, um catalisador de óxido de cobalto e manganês, um amalgamador de areia de ouro e um sistema de detecção por absorção atômica com três celas com passos ópticos de diferente comprimento (figura 7). Durante o procedimento de análise, o catalisador permanece a uma temperatura de 650 °C e é usado um fluxo de ar comprimido ou oxigênio a uma pressão de 3,1 psi para carregar os compostos voláteis liberados pelo aquecimento da amostra através dos diferentes compartimentos do equipamento. Neste trabalho foi usado ar comprimido como gás carregador no DMA-80. O método de análise para amostras sólidas consiste em colocar uma quantidade conhecida de

amostra (previamente moída) em um porta amostras de níquel. Neste trabalho a pesagem das amostras foi feita em balança analítica (Shimadzu, AY220). O amostrador introduz a amostra no forno de quartzo, onde é aquecida a 200°C (temperatura de secagem) durante 60 s e a 650 °C (temperatura de calcinação) durante 105 s. O Hg e os produtos de combustão liberados passam pelo catalisador onde são eliminados interferentes como compostos halogenados e óxidos de enxofre e nitrogênio. Em seguida, o Hg é seletivamente retido no amalgamador deixando evacuar os produtos de combustão restantes da cela de detecção. Logo depois, o Hg é dessorvido do amalgamador mediante um rápido aquecimento (aproximadamente 3s) a 850 °C e é transportado para o detector, onde finalmente é feita a leitura da quantidade de radiação ($\lambda = 253,7$ nm) emitida por uma lâmpada de Hg e absorvida pelos átomos de Hg presentes na cela de detecção. O passo de cela usado para a detecção é escolhido automaticamente pelo equipamento, dependendo da faixa de concentração de Hg e da quantidade de amostra analisada, usando o passo de cela maior (mais sensível) para baixas quantidades de Hg (i.e. < 5 ng) e a cela menor (menos sensível) para altas concentrações de Hg (i.e. >20 ng). O software do equipamento permite obter os resultados analíticos diretamente na forma de concentração de Hg (ng g^{-1}).

O equipamento também tem a opção de calcinar sequencialmente múltiplas amostras (ou subamostras de uma mesma amostra) dispostas cada uma em um porta amostra, acumulando o Hg de todas elas no amalgamador e realizando uma única liberação e detecção, isso a fim de melhorar o limite de detecção e quantificação em troca de um maior tempo de análise. Na análise de amostras líquidas, o procedimento é semelhante, com a única variação de que são usadas porta amostras de quartzo no lugar de porta amostra de níquel, para assim evitar a oxidação ou corrosão das mesmas pelos reagentes frequentemente adicionadas às amostras líquidas.

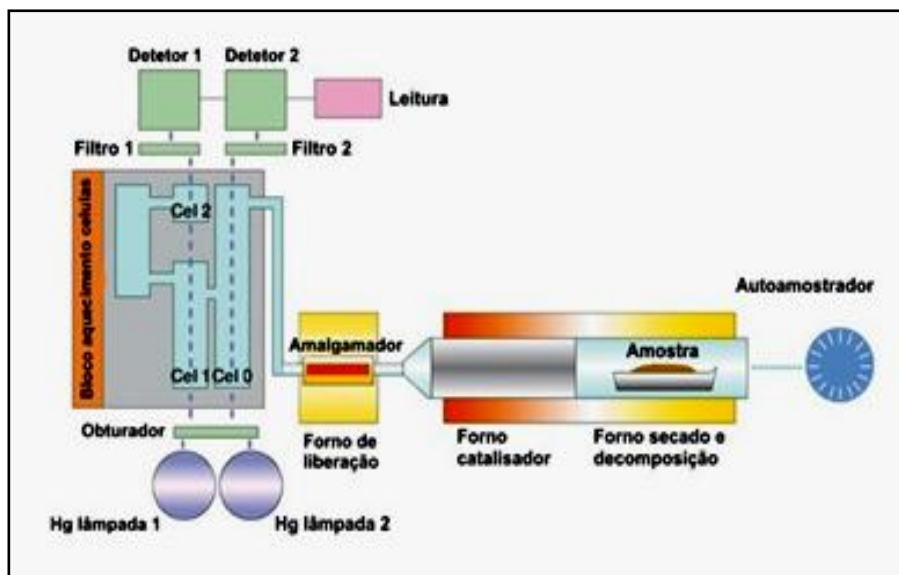


Figura 7. Esquema do Analisador Direto de Mercúrio DMA-80 (adaptado de Milestonesrl.com).

4.2.3.1 Calibração.

Dado que a massa (ou volume) de amostra pode variar para cada análise, a calibração foi feita em termos de quantidade ou massa de analíto (Hg) e não em termos de concentração usando diferentes volumes de solução padrão de Hg de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta solução foi preparada a partir de diluições sucessivas de uma solução estoque de Hg de $1,00 \text{ mg g}^{-1}$ (Tec-lab) como descrito a seguir: i) inicialmente foram preparados 50 mL de uma solução padrão de 10 mg L^{-1} pela adição de 0,5 mL de solução stock de 1000 mg L^{-1} , 1 mL de ácido nítrico purificado por destilação sub-boiling, e água milli-Q até completar o volume. ii) depois, foram preparados 50 mL da solução padrão de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ pela adição de 0,5 mL de solução de 10 mg L^{-1} , 1 mL de ácido nítrico purificado e água milli-Q até completar o volume. As curvas de calibração foram construídas pela análise de volumes de solução padrão de concentração e volume apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Concentração, volume e massa de analíto (Hg) usados para construir as curvas de calibração.

Concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$	Volume, μL	Massa de Hg, ng
100	5	0,5
100	10	1,0
100	20	2,0
100	30	3,0
100	50	5,0
100	70	7,0

As calibrações feitas com os dois passos de cela mais sensíveis (de maior comprimento) foram validadas a partir dos dados obtidos da análise em duplicata de 3 preparos de solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (em total 6 replicatas para cada ponto da curva). Após calibração do equipamento, foi verificada a linearidade e a homoscedasticidade da curva analítica. A significância do modelo linear nas faixas dinâmicas apresentadas foi avaliada pelo método proposto por Draper e Smith (1998), o qual basicamente consiste em uma adaptação de um teste F. A homoscedasticidade dos resíduos das curvas analíticas foi avaliado mediante o teste de Levene (Levene 1960, Brown and Forsythe 1974).

4.2.3.2 Otimização do método.

Foi avaliado se variações na massa e na granulometria da amostra analisada influenciam os resultados nas medidas da concentração de Hg de amostras de solos e vegetação. Materiais de referencia certificados de folhas de maçã (NIST 1515) e folhas de pêssogo (NIST 1547), e algumas das amostras coletadas de solos de diferentes profundidades, cinzas, folhas e serrapilheira foram usados para avaliar o efeito da variação da massa mediante a análise de entre 20 e 100 mg de cada uma delas. Por outra parte, a avaliação do efeito da granulometria da amostra foi realizada unicamente com amostras coletadas, devido a que os materiais de referência certificados têm distribuições fixas de tamanho de partículas. Também foi

avaliado se as medidas de Hg a partir da pré-concentração sequencial e análise simultânea de 2 ou 3 sub-amostras (de uma mesma amostra) apresenta variações significativas em relação à análise de uma única amostra.

4.2.3.3 Validação do método.

A exatidão e a precisão do método foram avaliadas a partir da média e do desvio padrão relativo das medidas da concentração de Hg dos materiais de referência certificados de folhas de maçã (NIST 1515), folhas de pêssego (NIST 1547) sedimento de rio (GBW-08301) e solo San Joaquin (NIST 2709). Os valores de limite de quantificação e limite de detecção apresentados na etapa de calibração (seção 5.2.1) do analisador direto de Hg foram redefinidos em termos de concentração de analito (Hg) considerando os resultados obtidos na otimização (seção 5.2.2) e considerando o menor valor da faixa linear da curva analítica (seção 5.2.1). A robustez do método de determinação de Hg foi avaliada mediante a análise de um planejamento de experimentos fracionado tipo $2^{(7-4)}$ em duplicata para os dois tipos de matrizes estudadas (solo e vegetação). Os 7 parâmetros incluídos no teste foram: 1) a pressão de gás (ar comprimido) no forno de aquecimento da amostra, 2) o tempo de antecedência entre a descontaminação e uso dos porta amostras, 3) a massa de amostra analisada, 4) a temperatura de secagem da amostra, 5) a temperatura de calcinação da amostra, 6) o tempo de secagem da amostra e 7) o tempo de calcinação da amostra. Os níveis empregados para cada parâmetro ou fator são apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Níveis usados para cada fator no planejamento de experimentos.

Nível	Fatores						
	1	2	3	4	5	6	7
Normal (1)	3,1 psi	1 dia	50 mg	200 °C	650 °C	70 s	150 s
Modificado (-1)	3,0 psi	0 dia	60 mg	190 °C	620 °C	65 s	140 s

4.2.3.4 Pré-tratamento das amostras vegetais para determinação de mercúrio total.

Antes de serem analisadas, as amostras de folhas, serrapilheira e sub-bosque foram secas em capela de fluxo laminar por 48 h a temperatura ambiente e as amostras de casca e madeira foram secas em estufa a 60 °C durante 24 h. Todas as amostras vegetais foram moídas em moinho de facas até tamanhos de partícula inferiores a 1 mm. Cada amostra foi analisada em triplicata.

4.2.3.5 Pré-tratamento das amostras de solo para determinação de mercúrio total.

Antes de serem analisadas as amostras de solo foram secas em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente por 48 horas e moídas em gral mecânico de ágata por 20 minutos. Cada uma foi analisada em triplicata.

4.2.4 Determinação da carga de mercúrio na floresta.

4.2.4.1 Determinação da carga de mercúrio na biomassa.

A carga de Hg na vegetação (**CMB**, g ha⁻¹) foi calculada multiplicando o valor da quantidade de cada tipo de biomassa (ton ha⁻¹) pelo valor médio de concentração de Hg (ng g⁻¹) desse tipo de biomassa. Os dados de estoque de biomassa úmida e seca de folhas, serrapilheira e madeira na parcela de floresta foram obtidos a partir de medidas realizadas no sítio de estudo, conforme descrito em Carvalho *et al.* (1998, 2001) e Michelazzo *et al.* (2010).

4.2.4.2 Determinação da carga de mercúrio no solo.

A carga de Hg no solo mineral (**CMS**, g ha⁻¹) foi calculada com a equação 1, onde **C** (ng g⁻¹) é a concentração de Hg no solo seco, **d** (g cm⁻³) é a densidade do solo, **z** (cm) é a profundidade (espessura) da camada de solo considerada, e 0,1 é um fator de conversão (ng cm⁻² para g ha⁻¹). A carga de Hg do horizonte orgânico (**CMB0**) foi determinada com a equação 2, onde **C** (ng g⁻¹) é a concentração de Hg, **M0** (g ha⁻¹) é a média da razão massa/área das amostras coletadas e 10⁻⁹ é um fator de conversão (ng ha⁻¹ para g ha⁻¹). A diferença nas equações usadas para o solo mineral e o horizonte orgânico se deve à maior dificuldade para estabelecer a espessura do horizonte orgânico. Na equação 3, **CMS** é a carga de Hg no solo, sendo calculada como a soma da carga de Hg no solo mineral (CMSM) e a carga de Hg no horizonte orgânico (CM0).

$$CMSM = C \times d \times z \times 0,1 \text{ (Equação 1)} \quad CM0 = C \times M0 \times 10^{-9} \text{ (Equação 2)}$$

$$CMS = CMSM + CM0 \quad \text{(Equação 3)}$$

4.2.5 Calculo do fator de emissão de Hg durante a queima.

Para o calculo do fator de emissão de Hg (**FE**) foi usada a equação 4, onde **CMB** é a carga de Hg na biomassa e **CMS** é a carga de Hg no solo. Os sufixos “a” e “d” se referem a antes ou depois da queima respectivamente. No cálculo do fator de emissão de Hg foi considerada também a eficiência de combustão (**Ecomb**) da madeira devido a que as emissões de Hg provenientes da vegetação estão diretamente relacionadas com esse parâmetro (Michelazzo *et al.* 2010). Foi considerada somente a eficiência de combustão na madeira e não nos outros tipos de vegetação por dois motivos:

- i) A eficiência de combustão da madeira durante a queima de uma floresta é muito menor que a eficiência de combustão das outras frações de

vegetação, a qual se aproxima de 100% para folhas e serrapilheira.

- ii) Diferentemente do que acontece para a madeira, o Hg remanescente ou não emitido das outras frações de biomassa (folhas, serrapilheira) fica nas cinzas ou misturado com o solo, portanto, essas quantidades já seriam contabilizadas durante a análise das cinzas e do solo.

$$FE = CMBa \times E_{Comb} + CMSa - (CMSd) \text{ (Equação 4)}$$

4.2.6 Determinação das espécies de mercúrio no solo.

A fim de ter um melhor entendimento dos fenômenos de emissão de Hg durante a queima da floresta, foram estudadas as espécies de Hg presentes no solo. A especiação de Hg foi realizada por termodesorção acoplada a espectrometria de absorção atômica (TDAAS). A figura 8 ilustra o sistema de termodesorção. Nesse a amostra (entre 0,5 e 2,0 gramas) é depositada num porta amostra de cerâmica e aquecida em um forno de quartzo, desde temperatura ambiente até cerca de 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 33 °C/min. O vapor produzido pelo aquecimento da amostra é arrastado por uma corrente de nitrogênio até uma cela de absorção atômica e a detecção é feita a 253,7 nm. O sistema usa uma correção contínua da linha base com uma lâmpada de deutério para reduzir interferências. Os resultados do sistema são obtidos como curvas de termodesorção chamadas “termogramas” e fornecem informação sobre a liberação de Hg em função da temperatura, permitindo identificar de forma qualitativa as espécies de Hg presentes numa amostra. Sob as condições descritas o Hg(0) é dessorvido termicamente a temperaturas inferiores de 150°C, o Hg(I) apresenta um máximo de dessorção entre 130-150°C, e o Hg(II) é dessorvido a temperaturas maiores que 250°C (Windmüller *et al.*, 1996; Valle *et al.*, 2005 e 2006).

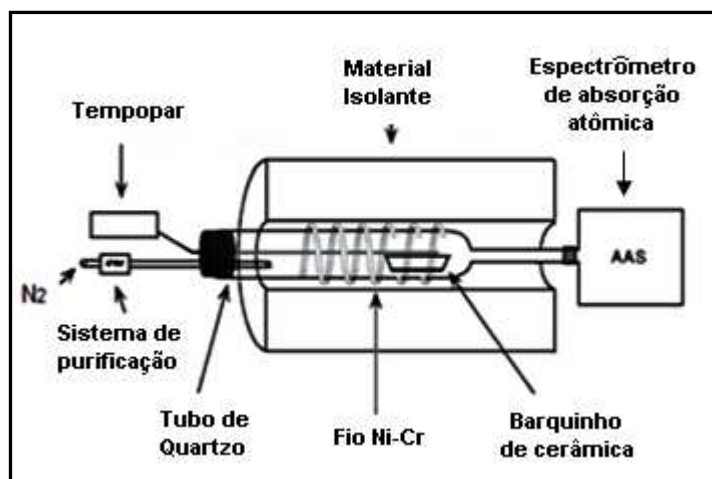


Figura 8. Esquema do sistema de termodesorção acoplado a um espectrômetro de absorção atômica (TD-AAS).

4.2.7 Estudo da severidade da queima da floresta.

A severidade do fogo na queima de florestas é uma função da temperatura e duração do fogo e depende de fatores relacionados com o comportamento do fogo (e.g. taxa de propagação, comprimento da chama), condições climáticas (temperatura, umidade relativa, vento, chuva), topografia e a quantidade, tamanho e umidade de combustível vivo e morto e a sua composição química e estrutural (Mataix *et al.* 2011). Este parâmetro em princípio deve estar correlacionado com a perda de Hg no solo durante a mesma. Portanto, parâmetros que estão correlacionados com a severidade do fogo também estão correlacionados com as emissões de Hg. Os valores obtidos no registro de temperatura durante a queima (ver seção 4.1.2.4), e a razão entre teor de cálcio e teor de carbono do horizonte orgânico e do solo de profundidade 0-1 cm foram avaliados como indicadores da severidade do fogo durante a queima da floresta e foi avaliado o nível de correlação destes parâmetros com a perda de Hg em cada ponto de amostragem.

4.2.7.1 Determinação de Ca e C no solo.

Durante a queima de florestas o teor de elementos não voláteis presentes no solo, tais como o cálcio, permanece constante, enquanto que o teor de elementos voláteis como o carbono varia consideravelmente dependendo da intensidade do fogo. Por tanto, a relação Ca/C seria um indicativo da severidade do fogo durante a queima da floresta (Raison *et al.*, 1985; Engle *et al.*, 2006). Neste trabalho foram determinadas as relações Ca/C no horizonte orgânico do solo para assim determinar se existe uma correlação entre este indicativo de severidade de fogo e a eficiência de emissão de Hg em cada ponto da amostragem. O teor de cálcio extraível no solo do horizonte orgânico foi determinado por absorção atômica em chama (FAAS), usando o espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 300 com corretor de fundo de lâmpada de deutério, uma lâmpada de catodo oco ($\lambda = 422,7$ nm, Corrente = 10 mA) e uma chama de ar-acetileno em razão 10:4. A calibração foi feita com soluções padrão de Ca numa faixa entre 0,5 e 5 mg L⁻¹. Antes da determinação, o cálcio foi extraído das amostras por digestão ácida. Para isso, foram adicionados 4 mL de ácido nítrico concentrado e 1mL de peróxido de hidrogênio a aproximadamente 0,1 grama de amostra. A mistura foi aquecida em um forno de micro-ondas (Provecto, DGT 100 plus) usando o seguinte programa: i) 3 min, 330 W, 5 min 550 W, 5 min 680 W. Após digestão, as amostras foram filtradas e avolumadas com água deionizada, adicionando também solução de óxido de lantânio em HCl concentrado a fim de obter uma concentração final de 1% de La. A adição de La foi destinada a evitar interferências por formação de complexos cálcio-fosfato (Dinnin, 1960; Newbrun, 1961). O teor de carbono foi determinado com o analisador elementar Perkin Elmer 2400. O método se baseia na combustão seca (960 °C) das substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em uma amostra em um ambiente de hélio e oxigênio. Os gases resultantes da combustão completa da amostra são arrastados para uma coluna cromatográfica e o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio são quantificados em função da quantidade de CO₂, NO₂, H₂O produzido, respectivamente, com um detector de condutividade térmica (Charles, 1998).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação de mercúrio total.

5.1.1 Calibração.

Os outliers gerados nas análises para cada ponto das curvas analíticas foram diagnosticados e eliminados conforme o critério do teste de resíduos padronizados de Jackknife (Belsley *et al.* 1980). A figura 9 mostra uma curva de calibração típica obtida com o passo ótico maior e com o passo ótico intermediário. Somente foram usados estes dois passos óticos devido à maior sensibilidade em relação ao passo ótico menor. A curva construída a partir do passo ótico maior (mais sensível) apresentou uma faixa dinâmica linear entre 0,5 e 5 ng, um limite de detecção de 0,011 ng e um limite de quantificação de 0,019 ng. A calibração feita a partir do passo ótico intermediário apresentou uma faixa dinâmica linear entre 1 e 7 ng, um limite de detecção de 0,003 ng, um limite de quantificação de 0,005 ng e a sensibilidade (coeficiente angular) foi aproximadamente a metade da obtida como o passo ótico maior. Os valores de limite de detecção e limite de quantificação foram calculados como 3 e 10 vezes (respectivamente) o coeficiente angular das curvas analíticas, dividido pelo desvio padrão do intercepto. A significância do modelo linear nas faixas dinâmicas apresentadas foi confirmada pelo método proposto por Draper e Smith (1998), o qual basicamente consiste em uma adaptação de um teste F. A homoscedasticidade dos resíduos das curvas analíticas foi verificada mediante o teste de Levene (Levene 1960, Brown and Forsythe 1974).

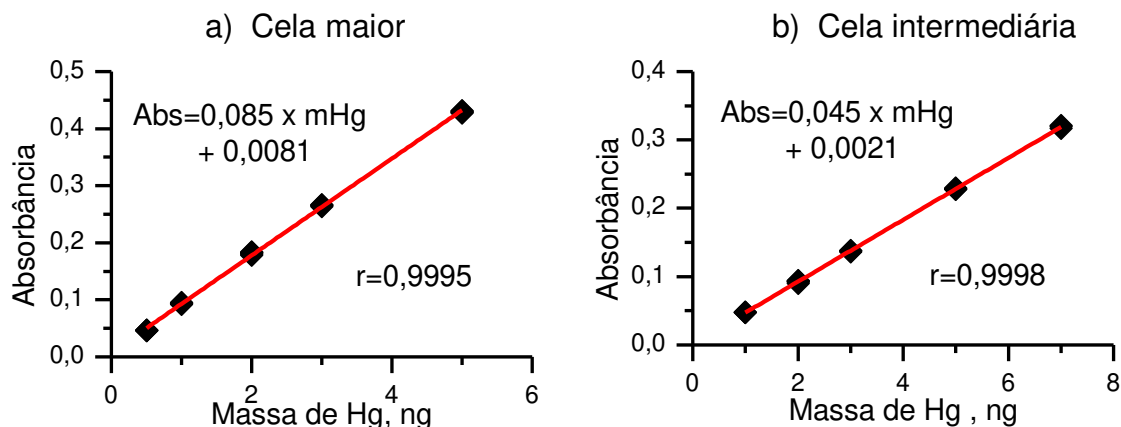


Figura 9. Curva analítica, equação de calibração, e coeficiente de correlação do método de determinação de Hg usando a) o passo ótico maior e b) o passo ótico intermediário da triple cela de detecção do analisador direto de mercúrio (DMA-80).

5.1.2 Otimização.

5.1.2.1 Efeito da massa de amostra analisada.

Os resultados de concentração de Hg determinada em amostras de solos e cinzas não apresentaram diferenças significativas quando analisadas diferentes massas de amostra ($RSD < 3\%$) (figura 10a). No entanto, as amostras de folhas dos materiais de referencia (NIST 1515 e NIST 1547) e as amostras de folhas selecionadas para este teste apresentaram valores aleatórios em volta da média com precisão inferior a 2% unicamente quando analisadas massas de amostra inferiores de 60 mg. Nessa condição, a concentração de Hg encontrada nos materiais de referencia analisados esteve de acordo como valor certificado. Também, observou-se nas folhas um aumento progressivo da concentração de Hg quando analisadas massas superiores a 60 mg (Figura10). A variação significativa nos resultados de concentração de Hg quando variada a massa de amostra de folhas acima de 60 mg pode ser causada por interferência de produtos de combustão da matéria orgânica na cela de detecção. Devido a que os solos estudados tem um teor de matéria orgânica ($< 37\%$) muito menor que as folhas, eles

não apresentaram essa tendência. Por tais motivos, todas as determinações posteriores de Hg em amostras vegetais foram realizadas analisando massas de amostras inferiores a 60 mg, enquanto as determinações em amostras de solos foram feitas com massas inferiores a 100 mg. As tendências observadas foram observadas inclusive em análises realizadas com maiores tempos de aquecimento (+30%).

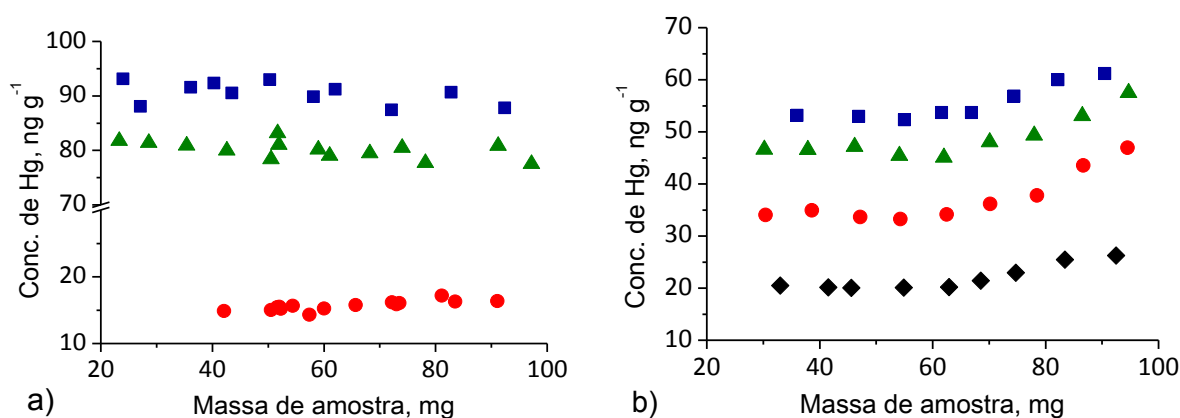


Figura 10. Concentrações de Hg obtidas no DMA-80 variando a massa de amostra analisada para: a) uma amostra de solo de horizonte orgânico (■) uma amostra de solo mineral (▲) e uma amostra de cinza (●), b) o material de referência vegetal NIST 1547 (●), NIST 1515 (▲), uma amostra de folha de *Theobroma cacao* L. (◆) e uma amostra de sub-bosque coletada na área experimental (■). Aquecimento da amostra: 200°C (60 s) e 650°C (105 s); e fluxo de arraste de ar comprimido.

Para ter um melhor entendimento do motivo pelo qual a concentração de Hg é superestimada quando analisadas massas de amostras vegetais maiores que 60 mg, foi solicitado fazer o mesmo tipo de teste com material certificado de folha de pêssgo (NIST 1547) em outros dois grupos de pesquisa (Grupo de química ambiental do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais dirigido pela Dra. Cláudia Windmoller, e o grupo de pesquisa do John Jay College (Nova York), coordenado pelo PhD. Anthony Carpi) que possuem o mesmo equipamento (DMA-80), mas que usa oxigênio e não ar comprimido como gás carregador. Como resultado, eles obtiveram perfis sem superestimação da concentração de Hg com massas de até 100 mg de amostra. Isso pode indicar que o

oxigênio permite a combustão completa da matéria orgânica na amostra em toda a faixa de amostra estudada, enquanto que o ar comprimido provavelmente limita a eficiência de combustão, sendo gerados produtos de combustão parcial que podem absorver radiação correspondente ao comprimento de onda de absorção do Hg, atuando assim como interferentes. Para confirmar essa hipótese, seria necessário ampliar o trabalho interlaboratorial incluindo outros analisadores de Hg configurados com ar comprimido e analisando outras matrizes com baixo e alto teor de matéria orgânica (e.g. sedimentos e tecido de peixe).

5.1.2.2 Efeito da granulometria da amostra analisada.

Em seguida, foram selecionadas 3 amostras de folhas e 2 amostras de solos para avaliar se a granulometria influencia os teores de Hg. Cada amostra selecionada foi dividida em 4 ou 5 frações granulométricas usando peneiras de 0,35; 0,297; 0,150; e 0,075 mm. Como observado na tabela 4, a concentração de Hg é diferente para cada fração granulométrica de uma mesma amostra, com uma tendência de aumento com a diminuição do tamanho das partículas da fração. As diferentes concentrações de Hg em cada fração granulométrica podem estar associadas aos seguintes processos: 1) redistribuição não uniforme do Hg (durante a moagem ou armazenamento) nas partículas de amostra de diferente tamanho, ou 2) a determinação de Hg se vê afetada com a modificação da distribuição de tamanho das partículas da amostra. Para verificar isso, foi comparada a concentração média de Hg das 5 amostras sem peneirar com o valor de concentração média ponderada que pode ser calculado a partir dos dados de concentração e de porcentagem em massa de cada fração granulométrica (tabela 5). Observa-se que não existe diferença significativa (teste t, $p < 0,05$) entre os resultados. Isso indica que as amostras são suficientemente homogêneas para obter resultados representativos de sua concentração de Hg. Foi feito um segundo teste no qual a fração granulométrica de 0,297-0,150 mm de cada amostra foi remoída e novamente analisada. Como observado na tabela 6, a mudança ou a variação na distribuição granulométrica de uma amostra (previamente moída até passar por um

gral de 1 mm) não tem efeito significativos e não gera erros sistemáticos na análise de amostras coletadas de solos e vegetação.

Tabela 4. Concentração de Hg e porcentagem em peso das frações granulométricas de algumas amostras coletas na área experimental antes da queima (n=3, para todas as amostras).

Amostra	Tamanho de partícula da fração, mm	% em peso da fração	Conc. de Hg estimada, ng g⁻¹	s
<i>Pirarara branca</i> (Nome científico não identificado, folha)	1 > X > 0,35	2,99	38,2	0,8
	0,35 > X > 0,297	5,97	42	1
	0,297 > X > 0,150	55,30	42	1
	0,150 > X > 0,075	21,34	59	2
	X < 0,075	14,37	115	3
	Média ponderada		56	4
<i>Trichilia sp.</i> (folha)	1 > X > 0,297	1,49	23	2
	0,297 > X > 0,150	38,72	19,3	0,8
	0,150 > X > 0,075	34,16	25,1	0,6
	X < 0,075	25,64	44	1
	Média ponderada		28	2
<i>Trichilia sp.</i> (folha)	1 > X > 0,350	27,35	83	2
	0,350 X > 0,297	12,48	80	1
	0,297 > X > 0,150	32,59	80	3
	0,150 > X > 0,075	13,66	91	2
	X < 0,075	13,91	103,7	0,5
	Média ponderada		85	4
30-2 2-5 BF (Solo)	X > 0,297	7,34	55	2
	0,297 > X > 0,150	31,75	49,3	0,8
	0,150 > X > 0,075	42,02	93,4	0,1
	X < 0,075	18,88	150,9	1
	Média		87	2
270-1 ORG BF (solo)	X > 0,297	10,82	62	2
	0,297 > X > 0,150	29,45	57,3	0,9
	0,150 > X > 0,075	48,51	97	1
	X < 0,075	11,19	159	0,9
	Média ponderada		89	2

Tabela 5. Concentração de Hg das amostras avaliadas. A concentração (média ponderada) nas amostras peneiradas foi calculada a partir da concentração e a porcentagem em massa de cada fração granulométrica (n=3, para todas as amostras).

Amostra	Concentração de Hg, ng g ⁻¹			
	Peneirada	s	Não peneirada	s
<i>Pirarara Branca (N.I.)</i>	56	4	54,1	0,7
<i>Trichilia sp.</i>	28	2	27,0	0,4
<i>Trichilia sp.</i>	85	4	84,4	0,5
30-2 2-5 BF	87	2	87,4	0,6
270-1 ORG BF	89	2	87	3

Tabela 6. Concentração de Hg na fração de 0,297-0,150 mm das amostras avaliadas antes e depois da segunda moagem (n=3, para todas as amostras).

Amostra	1 ^{ra} moagem			2 ^{da} moagem			
	Tamanho de partícula da fração, mm	Conc. Hg ng g ⁻¹	s	Tamanho de partícula da fração, mm	% em peso da fração	Conc. Hg ng g ⁻¹	s
<i>Pirarara Branca (N.I.)</i>	0,297 > X > 0,150	42	1	0,297 > X > 0,150	40,9	41,0	0,8
				0,150 > X > 0,075	30,4		
				X < 0,075	28,7		
<i>Trichilia sp.</i>	0,297 > X > 0,150	19,0	0,8	0,297 > X > 0,150	48,8	19,6	0,3
				0,150 > X > 0,075	42,5		
				X < 0,075	8,6		
<i>Trichilia sp.</i>	0,297 > X > 0,150	80	3	0,297 > X > 0,150	64,6	80	1
				0,150 > X > 0,075	19,9		
				X < 0,075	15,4		
Solo 30-2 2-5 BF	0,297 > X > 0,150	49,0	0,3	0,297 > X > 0,150	70,2	50	1
				0,150 > X > 0,075	20,5		
				X < 0,075	9,3		
Solo 270-1 ORG BF	0,297 > X > 0,150	57,0	0,9	0,297 > X > 0,150	65,5	56	1
				0,150 > X > 0,075	23,4		
				X < 0,075	11,1		

5.1.2.3 Uso de múltiplas subamostras para uma única detecção.

Foram realizadas determinações da concentração de Hg de duas amostras de folhas a partir da análise usando um único porta amostra metálico e a partir da análise simultânea de duas ou três subamostras (cada sub-amostra disposta em um porta amostra metálico). Cada determinação foi realizada em triplicata, o que significa que para a análise simultânea de 3 sub-amostras (em triplicata) foram usadas 9 porta amostras. Segundo os dados apresentados na tabela 7, os resultados obtidos a partir da análise simultânea de amostras usando um, dois ou três porta amostras não têm diferenças significativas. Unicamente foram testados determinações simultâneas de até 3 porta amostra para evitar chegar a tempos de análise muito prolongados (> 1 hora por replicata).

Tabela 7. Determinação da concentração de Hg de duas amostras de folhas a partir da análise usando uma única cela metálica e a partir da análise simultânea de duas ou três subamostras; n = número total de determinações.

Numero de sub-amostras	Amostra 1	s	Amostra 2	s	n
1	9,6	0,2	21,8	0,4	3
2	9,4	0,4	---	---	6
3	9,6	0,2	21,9	0,3	9

5.1.3 Validação do método.

5.1.3.1 Limite de quantificação na análise de solos e vegetação.

O limite de quantificação para amostras de solos foi de 3 ng g⁻¹ e para amostras vegetais foi de 2 ng g⁻¹. Estes valores foram calculados considerando a menor concentração onde se conserva a linearidade da curva analítica (0,5 ng), a maior quantidade de amostra que deve ser analisada em cada porta amostra seguindo os resultados obtidos na otimização do método (60 mg para amostras vegetais e 100 mg para amostras de solo) e o uso de até 3 porta amostras para uma

única análise. Como as quantidades máximas que podem ser analisadas variam em função do tipo de amostra, os limites de quantificação são também diferentes para os dois tipos de matrizes.

5.1.3.2 Exatidão e precisão.

Considerando os resultados obtidos na etapa de otimização foi calculada a concentração de Hg nos materiais de referencia (tabela 8) obtendo resultados em concordância com o valor certificado para cada um deles. As recuperações variaram entre 102 e 104% e a precisão foi geralmente menor que 5% (n=5). Franklin *et al.* (2012), Collasiol *et al.* (2004), Ribeiro *et al.* (2004) e Segade *et al.* (2003) determinaram concentrações de Hg em amostras geológicas e ambientais por CV AAS reportando recuperações de 96-97%, 93-103%, 90-105%, 95-98% e precisões de 9-13%, 6-22%, 2-9%, 10-18%, respectivamente, para amostras com concentrações de Hg inferiores a 2 mg kg⁻¹. Verificou-se assim que os dois métodos (análise direto de Hg e CV AAS) apresentam exatidão similar, mas que as análises realizadas com o analisador direto de Hg permitem obter resultados mais precisos, provavelmente devido a redução das etapas no preparo da amostra.

Tabela 8. Comparação dos valores certificados e determinados de concentração de Hg em folhas de pêssogo (NIST 1547), folhas de maçã (NIST 1515), solo San Joaquin (NIST 2709) e sedimento de rio (GBW-08301); (média e intervalo de confiança a 95%).

Amostra	Conc. Hg certificado, ng g ⁻¹	Conc. Hg determinado, ng g ⁻¹	N	RSD (%)	Recuperação (%)
Folhas de pêssogo (NIST 1515)	44 ± 4	45,9 ± 0,8	5	1,3	104
Folhas de maçã (NIST 1547)	31 ± 7	32 ± 1	5	1,5	103
Solo San Joaquin (NIST 2709)	1400 ± 80	1450 ± 70	5	3,5	104
Sedimento de Rio (GBW-08301)	220 ± 40	225 ± 7	5	2,2	102

5.1.3.3 Robustez do método.

Segundo os resultados apresentados nos diagramas de Pareto (figura 11), pequenas variações de quatro dos sete fatores avaliados tem um efeito significativo nos resultados do método para análise de vegetação, sendo a pressão do ar comprimido o fator mais crítico. Por outro lado, pequenas variações nos fatores avaliados não geram variações significativas no desempenho do método na análise de solos. A diferença nos resultados de robustez obtidos com as duas matrizes pode ser devida principalmente as maiores concentrações de Hg nas amostras de solos que nas amostras de folhas (ver seções 5.2.4 e 5.2.5). Para compensar a menor robustez na análise de vegetação, recomenda-se uma verificação regular da pressão do gás (ar ou oxigênio) no forno de aquecimento e da temperatura de secagem no registro do software do equipamento, recomenda-se também realizar a descontaminação dos porta amostras no dia de uso e minimizar as variações na massa de amostra analisada.

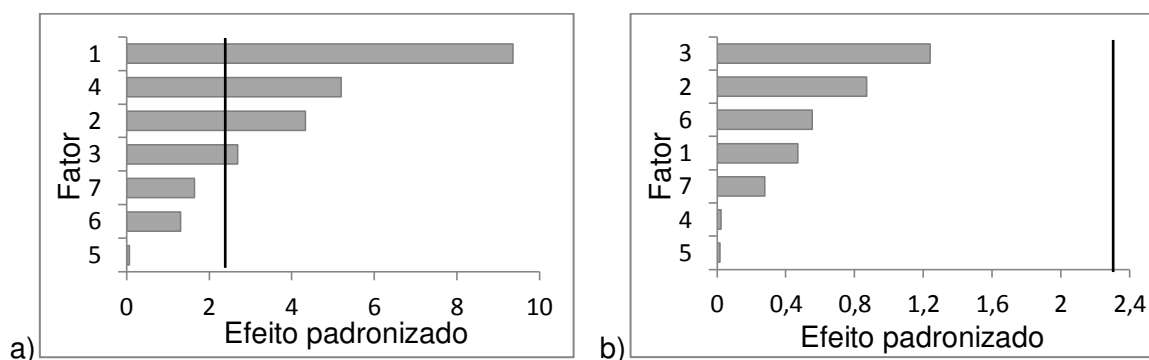


Figura 11. Diagrama de Pareto do teste de robustez para a análise de a) amostras vegetais, e b) amostras de solo. 1) Pressão de gás (ar comprimido), 2) Tempo de antecedência da descontaminação do porta amostra, 3) Massa de amostra analisada, 4) Temperatura de secagem, 5) Temperatura de calcinação, 6) Tempo de secagem, 7) Tempo de calcinação da amostra.

A maior parte dos dados de otimização e validação foram reunidos num artigo submetido para publicação na revista *Geostandards and Geoanalytical Research*

special issue for Geoanalysis 2012, o qual se encontra atualmente em fase de análise (anexo).

5.1.4 Concentração de mercúrio na vegetação.

Já com as condições de análise estabelecidas para amostras vegetais, foi determinada a concentração de Hg nas amostras de folhas, serrapilheira, sub-bosque, cascas e madeira coletadas. A figura 12 apresenta a concentração de Hg de cada amostra de folhas e a tabela 9 apresenta a concentração média de Hg na serrapilheira, no sub-bosque, na casca e nas folhas.

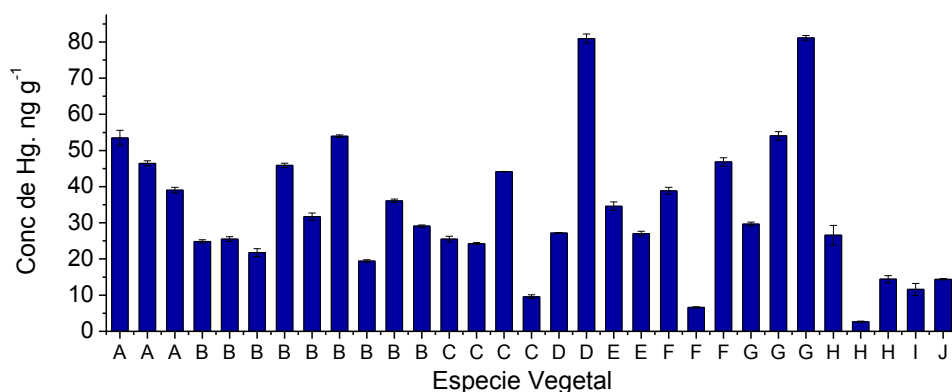


Figura 12. Concentração de Hg nas folhas amostradas na floresta da área experimental da queimada. **(A)** *Carapa guianensis* Aubl., **(B)** *Tetragastris altissima* (Aubl.) Swart., **(C)** *Theobroma cacao* L., **(D)** *Trichilia* Sp., **(E)** *Quararibea guianensis* Aubl., **(F)** *Metrodorea flavida* Krause, **(G)** espécie de nome científico não identificado com nome comum de Pirarara Branca, **(H)** *Hevea Brasiliensis* Muell. Arg., **(I)** *Alseis* sp., **(J)** *Urera* sp.

Como observado na figura 12, a variabilidade da concentração de Hg nas folhas de uma mesma espécie (variabilidade intra-espécie) não é menor que a variabilidade de concentração de Hg em folhas de diferentes espécies (variabilidade inter-espécie; teste t, $p < 0,05$), indicando que podem existir outras características das folhas mais correlacionadas com a sua concentração de Hg, tais como o tempo de vida, a morfologia das folhas, o tipo de cera da superfície foliar, a densidade

estomática e a rugosidade (Silva filho *et al.*, 2006; Texeira *et al.*, 2012). O dossel tem uma grande área de exposição que permite uma maior interação com o material particulado da atmosfera, permitindo uma maior capacidade de retenção de Hg quando comparado com estratas inferiores como sub-bosque. Pode-se assim esperar maiores concentrações de Hg em folhas coletadas no dossel que em folhas coletadas no sub-bosque. Considerando a proximidade do valor médio e a mediana da concentração de Hg nas amostradas analisadas e segundo o teste de Kolmogorov-Smirnov (Miller and Miller, 2000), estabeleceu-se que os dados obtidos pertencem a uma distribuição normal, permitindo assim o uso de teste-t de Student para a comparação de médias. Esta análise não mostrou diferença significativa entre as concentrações médias obtidas para as folhas das árvores e do sub-bosque, o que pode ser devido ao fato de parte das amostras de folhas das árvores ter sido coletadas na parte inferior do tronco e não somente na parte do dossel. Por outro lado, observou-se uma concentração significativamente maior ($p < 0,05$) na serapilheira que no sub-bosque. Na serapilheira, além do Hg presente nas folhas e galhos no momento da sua deposição no solo, encontra-se também o Hg proveniente da transprecipitação (água de chuva que contem Hg atmosférico e enriquecida em Hg por lavagem das folhas).

Tabela 9. Concentração média de Hg (em base seca) da serrapilheira, sub-bosque, folhas, casca e madeira na parcela de floresta.

Amostras	Concentração de Hg, ng g ⁻¹	s	n
Folhas	33	18	31
Sub-bosque	22	3	5
Serrapilheira	40	5	5
Casca	6	5	30
Madeira	< 3*	--	30

* Limite de quantificação do método

Cerca de 50% das amostras de casca analisadas apresentaram concentrações de Hg inferiores ao limite de quantificação do método (3 ng Hg g⁻¹), porém, foi possível identificar que cascas de espécies como *Trichilia sp.*, *Alseis sp.* E

Theobroma cacao tem concentrações de Hg significativamente maiores que cascas de espécies como *Carapa guianensis* Aubl. e *Metrodorea Flavida* K. Krause (teste t, $p < 0,05$). O Hg presente na casca é proveniente da deposição atmosférica seca e úmida já que o Hg não é absorvido pelo sistema radicular; as características da casca tais como porosidade e rugosidade devem, portanto, influenciar na acumulação do Hg. A concentração média de Hg em cascas da parcela de floresta em estudo (tabela 9) foi calculada assumindo uma concentração de Hg de $1,5 \text{ ng g}^{-1}$ com uma incerteza de 50% para as amostras de casca com teores de Hg abaixo do limite de quantificação (3 ng g^{-1}). Em todas as amostras de madeira a concentração de Hg foi inferior ao limite de quantificação do método. Isso confirma o fato de que a transferência de Hg desde os solos para as plantas via sistema radicular é geralmente desprezível (Rea *et al.*, 2002; Grigal 2002; Ericksen e Gustin, 2003). Comparando os dados deste trabalho com os de outros anteriormente desenvolvidos na Amazônia, verificou-se que a média da concentração de Hg na vegetação de rio Branco é comparável aos dados reportados (tabela 10).

Tabela 10. Concentração de Hg total em vegetação da Amazônia.

Lugar	Pais	Lat.	Long.	Tipo de floresta	Ano de amostragem	Referência	Conc. de Hg litera, ng g^{-1}	Conc. de Hg folhas, ng g^{-1}
Cayenne	Guaina Francesa	-4,21	-52,18	FF	1992	Routlet <i>et al.</i> (1999)	---	63-128, 93
Bacia de Tapajos	Brasil	-3,11	-54,63	FLO	1995	Routlet <i>et al.</i> (1999)	41 - 75 ,57	3-198, 73
Les Nouragues	Guaina Francesa	-4,08	-52,68	FF	1999	Mélières <i>et al.</i> (2003)	59 ± 28	---
Pic Matecho	Guaina Francesa	3,71	-53,03	FF	2001	Mélières <i>et al.</i> (2003)	70 ± 16	---
Bacia de Rio Negro	Brasil	-1,38	-61,6	FLO	2003	Silva <i>et al.</i> (2009)	48 ± 10	---
Alta Floresta (MG)	Brasil	-9,86	-56,1	FF	2004	Michelazzo <i>et al.</i> (2010)	60 ± 10	46 ± 9
Alta Floresta (MG)	Brasil	-9,86	-56,1	FF	2005	Michelazzo <i>et al.</i> (2010)	111 ± 23	33 ± 10

FF: Floresta de Terra firme

FLO: Floresta Inundável

5.1.5 Concentração de mercúrio e densidade do solo.

A concentração de Hg no solo coletado nas profundidades de 0-1, 1-2, 2-5 cm (incluindo a camada orgânica coletada antes da queima e excluindo as cinzas coletadas depois da queima) variou entre 71 e 104 ng g⁻¹. A concentração de Hg nas cinzas coletadas variou entre 4 e 25 ng g⁻¹. A concentração média e os diagramas Box-plot das concentrações de Hg para cada profundidade coletada antes e depois da queima são apresentados na tabela 11 e na figura 13, respectivamente. Considerando a proximidade dos valores médios e as medianas da concentração de Hg para cada profundidade de solo e, segundo o teste de Kolmogorov-Smirnov (Miller and Miller, 2000), os dados obtidos pertencem a uma distribuição normal. A concentração de Hg das camadas de solo coletadas antes da queima não apresentaram uma correlação com sua profundidade. Ao comparar os dados obtidos antes e depois da queimada, observa-se que só as duas camadas superiores (horizonte orgânico/cinzas e 0-1 cm) apresentaram diminuições significativas da concentração de Hg durante a queima da floresta (as cinzas apresentaram uma concentração média aproximadamente 85% menor que o horizonte orgânico e a camada 0-1 apresentou uma diminuição de aproximadamente 13%) e as concentrações de Hg das outras duas camadas inferiores (1-2 cm e 2-5 cm) permaneceram constantes. O teor de Hg no solo analisado neste trabalho encontra-se na mesma faixa de concentração de Hg de solos de outras regiões da Amazônia. (tabela 12). O solo mineral na profundidade 0-1 cm apresentou uma densidade aparente em base seca de $0,32 \pm 0,05 \text{ g cm}^{-3}$, enquanto o solo nas profundidades 1-2 cm e 2-5 cm apresentou uma densidade média de $1,01 \pm 0,16 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabela 11. Concentração média de Hg nas amostras de solo no horizonte orgânico ou nas cinzas e no solo mineral nas profundidades de 0-1, 1-2, 2-5 cm antes e depois da queima (n=6, para todas as amostras).

Solo	Conc. de Hg, ng g ⁻¹			
	Antes da queima	s	Depois da queima	s
Hor. Org. ^(a) /Cinzas ^(b) .	84 ^(a)	5	12 ^(b)	8
0-1 cm	92	10	80	7
1-2	86	7	83	7
2-5	92	5	90	5

(a) Corresponde ao horizonte orgânico coletado antes da queima

(b) Corresponde as cinzas coletadas após queimada

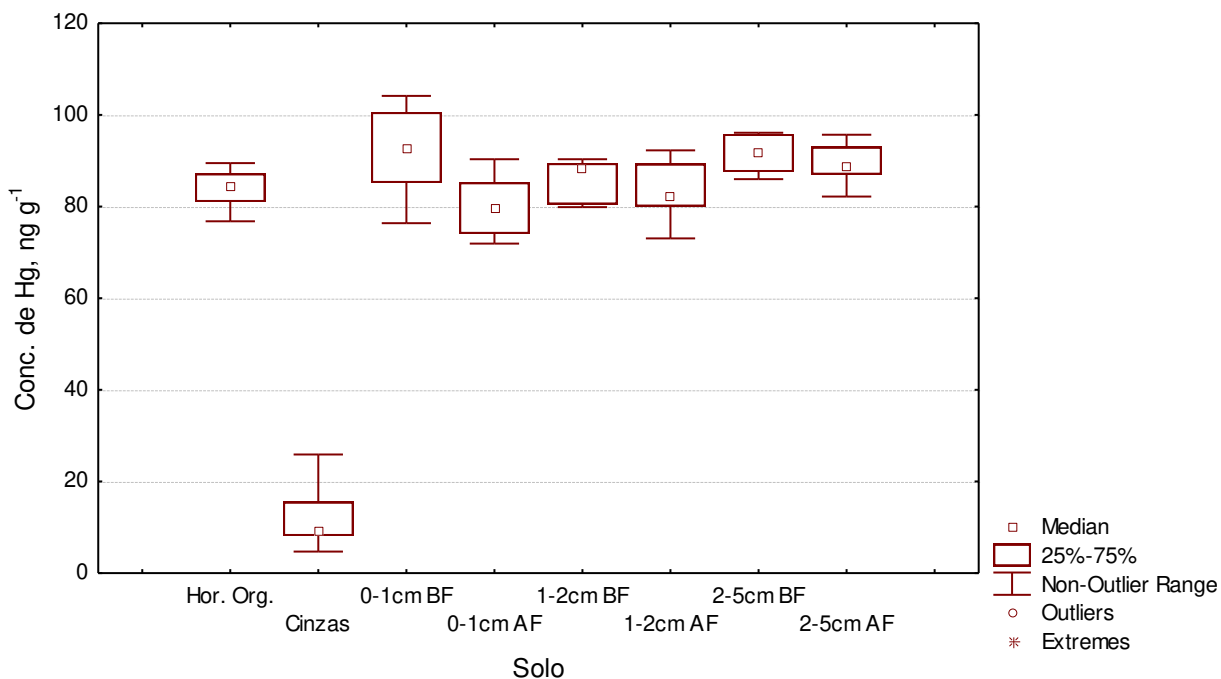


Figura 13. Diagrama Box-plot das concentrações de Hg para cada profundidade de solo amostrada. AF: Após fogo; BF: Antes do fogo.

Tabela 12. Concentração de Hg total em solos da Amazônia.

Lugar	País	Descrição da área	Latitude	Longitude	Tipo de solo	Ano	Referência	Concentração de Hg (ng g ⁻¹)			
Tapajos basin	Brasil	Floresta	-3,1	-54,6	clayey yellow oxisol	1995	Routlet <i>et al.</i> (1999)	83 - 169, 123 (O-horizon)	82 - 169, 128 (0-20 cm*)	104 - 170, 134 (20-60 cm*)	
Tapajos basin	Brasil	Floresta	-3,1	-54,6	surface leached yellow oxisol	1995	Routlet <i>et al.</i> (1999)	116 -207, 148 (O-horizon)	86 - 207, 132 (0-20 cm*)	118 - 222, 170 (20-60 cm*)	
Tapajos basin	Brasil	Floresta	-3,1	-54,6	podzolized yellow oxisol	1995	Routlet <i>et al.</i> (1999)	75 -105, 91 (O-horizon)	34 -113, 62 (0-20 cm*)	41 -133, 82 (20-60 cm*)	
Serra do Navio (AP)	Brasil	Floresta	-(50-53)	-(0,7-2,7)	Yellow-red latosol, oxisol	1996-1997	Fostier <i>et al.</i> (2000)	304 ± 62 (0-10 cm)	79 ± 1 (>10cm)		
Serra do Navio (AP)	Brasil	Área desmatada	-(50-53)	-(0,7-2,7)	Yellow-red latosol, oxisol	1996-1997	Fostier <i>et al.</i> (2000)	63 ± 19 (0-10 cm)			
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-(1-3)	-(60-67)	Allic Plinthudult	1995-1998	Fadini and Jardim (2001)	91 ± 4 (0-8 cm)	91 ± 8 (8-25 cm)	225 ± 8 (25-55 cm)	24 ± 79 (55-95 cm)
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-(1-3)	-(60-67)	Allic Aquic Paleudult	1995-1998	Fadini and Jardim (2001)	231 ± 22 (0-20 cm)	200 ± 3 (20-40 cm)	193 ± 2 (40-80 cm)	
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-(1-3)	-(60-67)	Allic Superic Plinthaquox	1995-1998	Fadini and Jardim (2001)	204 ± 19 (0-10 cm)	165 ± 46 (10-45 cm)	320 ± 20 (45-80 cm)	198 ± 7 (80-95+ cm)
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-(1-3)	-(60-67)	Ultic Haplorthox	1995-1998	Fadini and Jardim (2001)	132 ± 56 (0-25 cm)	147 ± 45 (25-45 cm)	304 ± 14 (45-85 cm)	234 ± 7 (85-160 cm)
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-(1-3)	-(60-67)	Petroferric Pauleudult	1995-1998	Fadini and Jardim (2001)	132 ± 5 (0-5 cm)	134 ± 1 (5-30 cm)	163 ± 10 (30-5 cm)	300 ± 74 (75-95 cm)
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-(1-3)	-(60-67)	Petroferric Pauleudult	1995-1998	Fadini and Jardim (2001)	119 ± 8 (0-5 cm)	113 ± 2 (5-55 cm)	106 ± 3 (55-100 cm)	
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-(1-3)	-(60-67)	Aeric Arenic Tropaquod	1995-1998	Fadini and Jardim (2001)	156 ± 63 (0-60 cm)	178 ± 63 (60-80 cm)	210 ± 50 (80-130 cm)	81 ± 14 (130-300cm)
Acre	Brasil	Rodovia	-(9,5-10,5)	-(67-68,5)	*	*	Brabo <i>et al.</i> (2003)	77 ± 26 (0-10 cm)	117 ± 53 (50-60 cm)		
Alta Floresta (MG)	Brasil	Floresta	-(9,6-10,1)	-(55,8-56,3)	Yellow-red latosol, oxisol	*	Lacerda <i>et al.</i> , (2004)	69.6 ± 58.8 (0-2 cm)	54.2 ± 40.8 (8-10 cm)		
Alta Floresta (MG)	Brasil	Área de pastagem	-(9,6-10,1)	-(55,8-56,3)	Yellow-red latosol, oxisol	*	Lacerda <i>et al.</i> , (2004)	33.6 ± 15.7 (0-2 cm)	33.9 ± 11.7 (8-10 cm)		
Candeias do Jamari (Ro)	Brasil	Floresta	-8,8	-63,7	Yellow-red latosol, oxisol	2001- 2002	Almeida <i>et al.</i> (2005)	127.8 ± 18.7 (0-20 cm)	128.9 ± 38.6 (20-40cm)	141.0 ± 18.0 (40-60 cm)	150.1 ± 17.1 (60-80 cm)

Candeias do Jamari (Ro)	Brasil	Área cortada	-8,8	-63,7	Yellow-red latosol, oxisol	2001- 2002	Almeida <i>et al.</i> (2005)	119.6 ± 12.1 (0-20 cm)	118.0 ± 17.2 (20-40cm)	120.4 ± 38.8 (40-60 cm)	133.1 ± 15.4 (60-80 cm)
Candeias do Jamari (Ro)	Brasil	Área de silvicultura	-8,8	-63,7	Yellow-red latosol, oxisol	2001- 2002	Almeida <i>et al.</i> (2005)	94.0 ± 14.7 (0-20 cm)	112.4 ± 26.0 (20-40cm)	111.0 ± 22.6 (40-60 cm)	109.5 ± 16.9 (60-80 cm)
Candeias do Jamari (Ro)	Brasil	Área de pastagem	-8,8	-63,7	Yellow-red latosol, oxisol	2001- 2002	Almeida <i>et al.</i> (2005)	68.9 ± 2.5 (0-20 cm)	90.5 ± 5.3 (20-40cm)	112.8 ± 6.7 (40-60 cm)	135.2 ± 9.7 (60-80 cm)
Negro river basin	Brasil	Floresta	-1,23	-61,83	Humic gley	2003	Magarelli <i>et. al.</i> (2005)	156 ± 76 (0-10 cm)			
Bacia Rio Negro	Brasil	Floresta	-1,38	-61,9	Podzol	2003	Magarelli <i>et. al.</i> (2005)	84 ± 76 (0-10 cm)			
Bacia Rio Negro	Brasil	Área desmatada	-1,38	-61,9	Podzol	2003-2004	Magarelli <i>et. al.</i> (2005)	71 ± 8 (0-10 cm)			
Bacia Rio Negro	Brasil	Área desmatada	-1,38	-61,9	Hydromorfic aluvial	2003	Magarelli <i>et. al.</i> (2005)	106 ± 8 (0-10 cm)			
Alta Floresta (MG)	Brasil	Floresta	-22,71	-47,63	*	2005	Michelazzo <i>et al.</i> (2010)	96.5 ± 16.5 (O-horizon)	94.1 ± 18.4 (0-2 cm)	91.9 ± 24.6 (2-5 cm)	59.0 ± 22.1 (5-10 cm)

* Informação não reportada

() Profundidade da amostragem

5.2 Estoques de Hg.

5.2.1 Estoque de Hg na biomassa.

Na tabela 13 estão contidos os dados de estoque de biomassa fresca e seca (folhas, serrapilheira, madeira do tronco, casca e galhos) na parcela, e o estoque e as emissões de Hg geradas por cada fração de biomassa. Para calcular o estoque de Hg na madeira dos troncos, lhe foi atribuída uma concentração de Hg igual à metade do limite de quantificação do método ($1,5 \text{ ng g}^{-1}$) com uma incerteza de 50%. Pelos motivos mencionados na seção 4.2.5, foi considerado que todo o estoque de Hg presente nas folhas e na serrapilheira é emitido durante a queima, enquanto que as emissões da madeira foram determinadas multiplicando o estoque de Hg por sua eficiência de combustão média. A eficiência de combustão da madeira foi de 15%. As emissões de Hg das cascas foram desconsideradas sendo que o aporte desta matriz nas emissões de Hg foi desprezível em comparação com as outras frações de biomassa. Como observado na tabela 13, a serrapilheira é a fração de biomassa com maior aporte ao estoque de Hg da vegetação, isso é devido principalmente à alta concentração de Hg em comparação com os outros tipos de biomassa. Em estudos anteriores, Roulet *et al.* (1999) e Michelazzo *et al.* (2010) informaram estoques de Hg de 6,39 e 4 g ha^{-1} na vegetação da Amazônia, respectivamente. O elevado valor informado por Roulet *et al.* (1999) foi principalmente devido a alta concentração de Hg que eles consideraram para a madeira (17 ng g^{-1}).

Tabela 13. Estoque e carga de Hg (g ha^{-1}) da vegetação da parcela de floresta antes da queima (ver valores de n na tabela 9).

Tipo de biomassa	Biomassa fresca, ton ha^{-1}	Biomassa seca, ton ha^{-1}	Estoque de Hg, g ha^{-1}	s	Emissão de Hg, g ha^{-1}	s
Folha	23,3	13,5	0,4	0,2	0,4	0,2
Serrapilheira	21,5	16,7	0,7	0,1	0,7	0,1
Troncos (madeira)	403,7	234,2	0,4	0,2	0,06	0,03
Total	448,6	264,4	1,5	0,3	1,2	0,3

5.2.2 Estoque de Hg e teor de matéria orgânica no solo.

A amostragem fina de solo, tal como foi realizada neste experimento, é uma tarefa difícil, devido à pouca espessura das camadas e às irregularidades da superfície. Nos solos tropicais, a matéria orgânica (MO) é rapidamente degradada devido à temperatura, à umidade e à alta atividade microbológica, esperando-se assim encontrar um forte gradiente do teor de MO com a profundidade para o solo próximo à superfície (Six *et al.*, 2002). Portanto, foi usado esse parâmetro para verificar a capacidade do método de amostragem para diferenciar diferentes camadas. Antes da queima, o teor de matéria orgânica diminui com a profundidade do solo e foram encontradas diferenças significativas ($p < 0.05$) entre o horizonte-O e as camadas de 0-1 cm and 1-2 cm (tabela 14). Depois da queima também foi observado um forte gradiente entre as cinzas e as camadas de 0-1 cm e 1-2 cm. Por outro lado, não foram encontradas diferenças no teor de MO entre as camadas de 1-2 e 2-5 cm antes e depois do fogo. Estes dados mostram claramente que pelo menos as três primeiras camadas de solo foram eficientemente diferenciadas durante a amostragem. O aumento do teor de MO nas duas primeiras camadas antes e depois da queima deve-se provavelmente devido a uma baixa intensidade do fogo durante a queima (o que estaria de acordo com a baixa eficiência de combustão da madeira encontrada) com a consequente mistura com as cinzas da biomassa. Em alguns estudos realizados anteriormente foram reportadas perdas de matéria orgânica durante a queima de florestas (Fernández *et al.*, 1997;

Tinoco, 2000; Mataix-Solera et al., 2002), embora também tem sido reportados aumentos no teor de matéria orgânica depois de queimas de moderada intensidade onde os autores também sugerem que esses aumentos ocorreram devido a uma incorporação da necromassa da floresta (Rashid, 1987; Mataix-Solera et al., 2002).

A figura 14 mostra os valores de carga de Hg determinados a partir das análises das amostras coletadas do horizonte orgânico e de solo mineral do primeiro cm de profundidade antes e depois da queima e a tabela 14 apresenta a carga média de Hg no solo antes e depois da queima para cada profundidade de amostragem. Antes da queima, a carga de Hg não variou entre a camada superficial e o solo do primeiro cm de profundidade. Abaixo dessa profundidade, observa-se (tabela 14) que a carga aumenta aproximadamente 3 vezes e fica constante pelo menos até os 5 cm de profundidade. A diferença é causada principalmente por variações na densidade (de $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ para 1 g cm^{-3}) e não por variações na concentração de Hg no solo. Comparando o estoque de Hg antes e depois da queima, só a camada superficial e o solo do primeiro cm de profundidade apresentaram diminuições significativas no teor de Hg depois da queima (teste t pareado, $p < 0,05$). De acordo com os resultados apresentados na tabela 14 e o exposto por DeBano *et al.* (2000) e Michelazzo *et al.* (2010), a perda do Hg no solo (com a correspondente emissão para atmosfera) durante a queima de uma floresta diminui drasticamente com o aumento da profundidade do solo, geralmente não ultrapassando os primeiros centímetros de profundidade. Michelazzo *et al.* (2010) apresentaram resultados da diminuição do teor de Hg em solos de uma parcela de floresta primária durante um experimento de queima similar ao atual, reportando que além da vegetação, só o Hg da camada orgânica foi volatilizado durante a queima e que não houve emissões significativas pelo solo mineral.

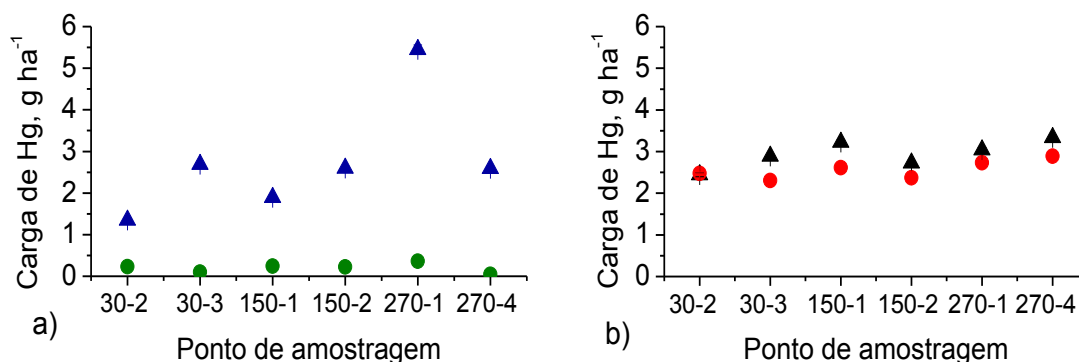


Figura 14. Carga de Hg no solo: a) no horizonte orgânico antes (▲) e depois (●) da queima, b) no solo de profundidade 0-1 cm, antes (▲) e depois (●) da queima.

Tabela 14. Carga de Hg e teor de matéria orgânica no solo da parcela de floresta antes e depois do experimento de queima (n=6, para todas as amostras).

Solo	Carga de Hg (g m ⁻³)				Emissão		Matéria orgânica (%)			
	Antes	s	Depois	s	(g há ⁻¹)	s	Antes	s	Depois	s
Hor. Org.	3	1	0,2	0,1	3	1	20	5	37	5
0-1 cm	2,9	0,2	2,5	0,2	0,4	0,4	11	2	23	7
1-2 cm	8,6	0,5	8,3	0,7	---	--	7	1	8	2
2-5 cm	27	1	26	1	---	--	5	2	4,7	0,7

5.3 Emissão de Hg proveniente da queima de florestas.

A partir dos estoques de Hg na vegetação (tabela 12) e no solo (tabela 13), e usando equação 4 (seção 4.2.5) foi estimado um fator de emissão de Hg de $5 \pm 1 \text{ g ha}^{-1}$, sendo que a maior parte das emissões (70 %) foi devida à queima do solo superficial (até 1 cm), enquanto a biomassa contribuiu por apenas 30 % das emissões. Em trabalho anterior, Michelazzo et al. (2010) calcularam um fator de emissão de $3,5 \text{ g ha}^{-1}$, com 54 % proveniente da queima da biomassa. Ressalta-se, entretanto, que nesse trabalho a maior contribuição da vegetação nas emissões deve-se à maior concentração de Hg considerada na madeira. Estudos realizados em florestas boreais e

temperadas mostraram que, nesses ecossistemas, a fração de Hg contida na vegetação é <10 % e sugerem que esta fração pode ser desprezada nos cálculos de emissão de Hg (e.g. Friedli *et al.*, 2009).

Considerando que a razão média de desmatamento na Amazônia Brasileira foi de $1,7 \times 10^6$ ha ano⁻¹ para o período 2000-2010 (INPE), estimou-se que em média 8,5 ton de Hg são liberados anualmente devido ao desmatamento da Amazônia. Essa estimativa foi feita assumindo o mesmo fator de emissão para todas as queimas de floresta na Amazônia. Em estudos anteriores, Lacerda *et al.* (1995) estimaram emissões de Hg de 7,8 g ha⁻¹ (8,7 ton ano⁻¹) decorrentes de desmatamento da Amazônia, incluindo emissões por parte das raízes abaixo do solo. Roulet *et al.* (1999) estimaram emissões de 2,73-3,70 g ha⁻¹ (6-8 ton ano⁻¹) não incluindo emissão do solo e sobre-estimando a eficiência de combustão e carga de Hg na madeira. Em um estudo mais recente Michelazzo *et al.* (2010) estimaram emissões de Hg de 3,5 g ha⁻¹ (6,7 ton ha⁻¹), onde 45% corresponde às emissões do horizonte orgânico do solo e 55% à vegetação da floresta, a partir de dados coletados em dois experimentos de queima na região de Alta Floresta (MT), similar ao realizado no presente trabalho. Nenhum desses estudos foi diferenciado as cascas da madeira. Os cálculos realizados para as estimativas das emissões de Hg deste trabalho foram redefinidos em relação aos utilizados por Michelazzo *et al.* (2010) devido às baixas concentrações de Hg e a baixa eficiência de combustão da madeira em relação a outros tipos de biomassa, e considerando que o Hg não liberado para atmosfera por parte das folhas, cascas e galhos durante a queimada é depositado no solo junto com suas cinzas. As diferenças entre as estimativas reportadas para as emissões anuais de Hg decorrentes de desmatamento da Amazônia são devidas também às diferenças na taxa anual de desmatamento considerada por cada autor. Ainda precisaria ser estudado o efeito da emissão anual de aproximadamente 7 toneladas de Hg nos sistemas aquáticos e na biota local e regional. Além dos efeitos imediatos do desmatamento, apresentam-se outros efeitos de longo prazo relacionados com a mobilidade e as emissões do Hg. Como exemplo, Magarelli *et al.* (2005) e Almeida (2005) acharam fluxos maiores de Hg na interface solo/atmosfera em solos sem cobertura vegetal em relação a solos de florestas, isso sugere uma

redução da capacidade de retenção do Hg nos solos após desmatamento. Fostier *et al.* (2000) sugere que depois da queima da floresta, o Hg restante do solo fica fracamente ligado às cinzas e possa ser facilmente lixiviado pela água de chuva.

5.4 Especificação do mercúrio no solo.

Todas as amostras de solos coletadas na parcela da floresta em estudo foram analisadas por TDAAS para determinar de forma qualitativa as espécies de Hg presentes. A figura 15 apresenta dois dos termogramas obtidos. A linha preta contínua corresponde ao sinal do Hg e a linha pontilhada corresponde ao sinal de fundo. O efeito de interferência provocado pelos vapores de combustão da matéria orgânica na cela de absorção é minimizado com um corretor de fundo (lâmpada de deutério), mas como observado na figura 15 a correção foi efetiva só até temperaturas inferiores a 400 °C. Nos termogramas, o Hg foi detectado unicamente em temperaturas superiores a 250°C, não aparecendo sinal em temperaturas inferiores a essa. Os termogramas de todas as amostras de solos apresentaram esse mesmo perfil, com sinais unicamente em temperaturas maiores de 250°C, indicando que o Hg(II) é a espécie predominante nos solos da floresta em estudo e que a quantidade de Hg(0) e Hg(I) é desprezível em relação ao Hg(II).

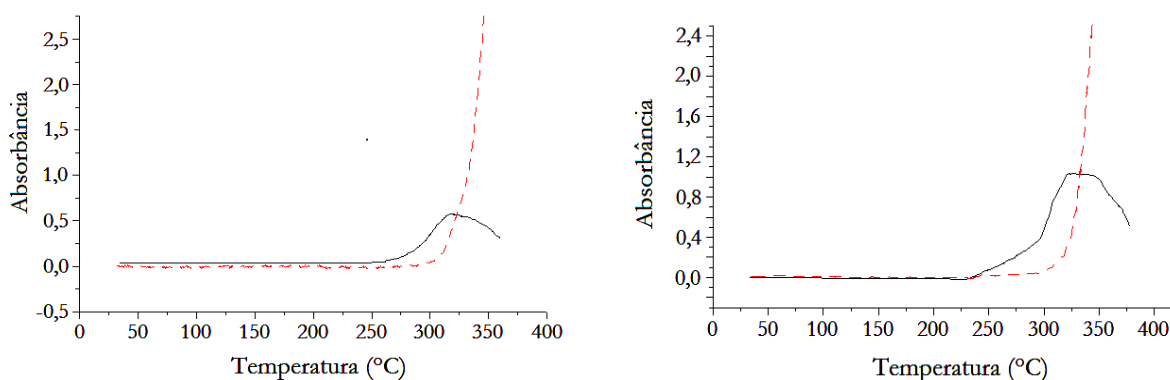


Figura 15. Termogramas representativos das amostras de solos; a linha preta contínua é o sinal do Hg e a linha pontilhada é o sinal de fundo.

Valle *et al.* (2005), Durão *et al.* (2009) e Rezende *et al.* (2011) apresentaram resultados de especiação de Hg por TD AAS de: 1) diferentes tipos de solos não impactados por atividades de mineração de ouro em Manaus, AM (Brasil), 2) solos de uma arca contaminada por Hg proveniente de antigos garimpos no Descoberto (MG, Brasil) e 3) sedimentos da bacia do rio São Francisco (MG, Brasil), respectivamente, encontrando predominantemente Hg(II) nos três estudos. Hg(0) foi detectado apenas em amostras dos pontos de maior contaminação da arca de Descoberto.

5.5 Temperaturas registradas durante a queima.

Como anteriormente mencionado, foi disposto um datalogger com 3 ou 6 termopares em cada uma das 6 áreas de trabalho selecionadas (figura 4) e no centro da área da queima para registrar os perfis de temperatura no solo durante a queima da floresta. A maior temperatura registrada na superfície do solo foi de aproximadamente 360°C (ponto 150-2) (figura 16). Como era de esperar, para cada ponto de coleta de dados, a temperatura diminui conforme aumenta a profundidade do solo. As temperaturas registradas durante a queima, segundo os estudos de especiação, são suficientemente elevadas para volatilizar e emitir Hg presente nos solos e na vegetação (Palmieri *et al.*, 2006). Os valores máximos de temperatura registrados para cada termopar são apresentados na figura 16. Em anexo são apresentados os perfis de temperatura registrados por cada termopar durante a queima. Embora fosse possível registrar temperaturas superiores a 350°C em dois dos termopares, na maioria deles não foram observados temperaturas acima de 80°C, indicando que esse método pode ser pouco representativo da severidade do fogo de cada zona da parcela de floresta, possivelmente devido à pequena área do sensor em comparação com a dimensão da área experimental.

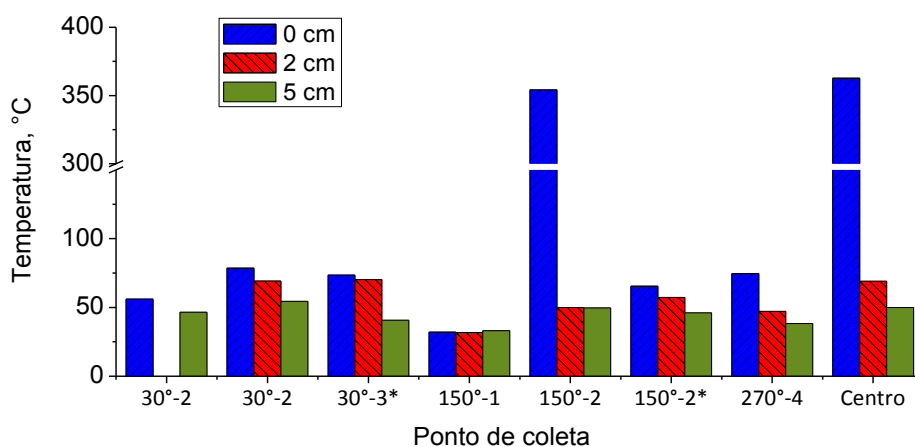


Figura 16. Temperatura máxima registrada por cada termopar em cada ponto de coleta a profundidades de 0, 2 e 5 cm da superfície do solo. * Termopares colocados a aproximadamente a 2 metros da área de trabalho correspondente.

5.6 Correlação entre emissão de mercúrio e a razão das concentrações de Ca e C.

A razão da concentração de Ca e C (Ca/C) num solo submetido a queima está correlacionado com a severidade do fogo. Considerando que, em princípio, a perda de Hg num solo também está relacionada com a intensidade do fogo, então, estes dois parâmetros deveriam estar inter-relacionados. Para verificar isso, foi determinado o teor desses elementos nas amostras de cinzas e em amostras da camada 0-1 cm coletadas após a queimada. A porcentagem de perda de Hg foi calculada para cada ponto de coleta a partir da diferença de concentração de Hg encontrada nas amostras coletadas antes e depois da queima. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 15. Usando uma correlação logarítmica entre a perda de Hg (%) e a relação da concentração de Ca/C nas amostras de solo (figura 17) se observa uma tendência positiva, com um coeficiente de correlação de 0,86 entre esses parâmetros. Uma vez verificada esta correlação mediante a realização de ensaios similares em futuros experimentos de queima poderia ser feitas previsões das emissões de Hg durante a queima de florestas unicamente a partir de amostras coletadas após queimada, diminuindo consideravelmente o tempo de amostragem.

Tabela 15. Teor de Ca e C (%) encontradas após a queima e perda de Hg (%) em amostras do horizonte-O/cinzas e 0-1 cm.

Amostra	Teor de Ca (%)	Teor de C (%)	Ca/C	Perda de Hg (%)
30-2 Cinza	4,9	20,1	0,24	66,3
30-3 Cinza	5,2	25,6	0,2	90,0
150-1 Cinza	10,4	21,1	0,47	89,7
150-2 Cinza	11,1	21,1	0,53	88,4
270-1 Cinza	6,1	18,1	0,33	82,6
270-4 Cinza	12,1	23,0	0,53	94,6
30-2 0-1	0,38	5,8	0,07	0,0
30-3 0-1	0,72	11,4	0,06	18,0
150-1 0-1	1,8	14,6	0,12	23,2
150-2 0-1	0,93	8,6	0,11	15,5

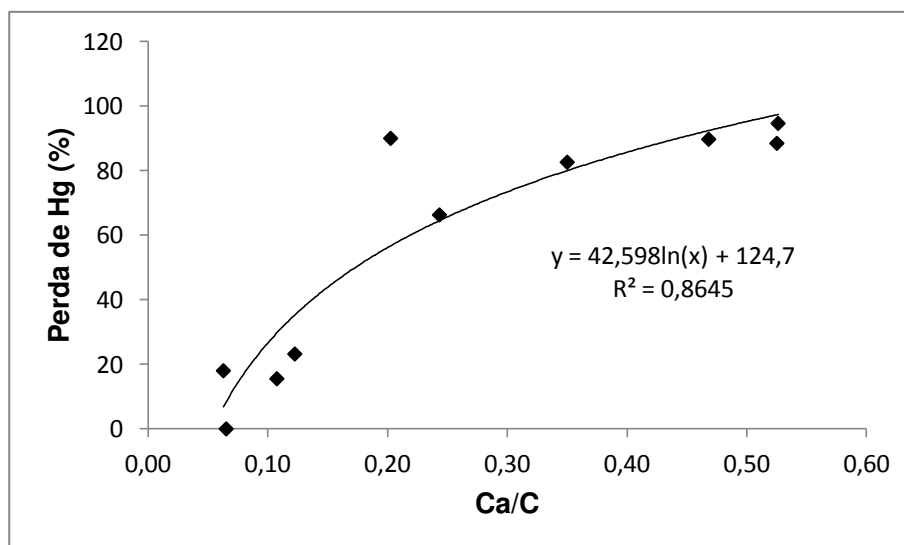


Figura 17. Perda de Hg nas amostras de solo superficial (horizonte orgânico e 0-1 cm de profundidade) em função das concentrações Ca/C nas amostras após queimada.

6. CONCLUSÕES

O avanço e melhoramento dos recursos usados nas técnicas de análise química no nível de traço têm permitido obter resultados cada vez mais precisos e exatos, conforme apresentado nas figuras de mérito (seção 5.2.3)

Um dos fatores mais críticos na otimização do método de análise direto de Hg foi a quantidade de amostra analisada, principalmente para amostras vegetais e o método de determinação de Hg se mostrou mais robusto para análise de solos comparado com a análise de material vegetal, portanto, os parâmetros do método precisam de uma verificação frequente (diária) quando analisadas amostras vegetais.

A partir dos dados experimentais verificou-se que a maior parte das emissões (70%) foi devida à queima do solo superficial (até 1 cm), enquanto a biomassa contribuiu por apenas 30% das emissões. Em trabalhos anteriormente realizados (Lacerda *et al.* 1995, Roulet *et al.* 1999, Michelazzo *et al.* 2010), estimava-se que a madeira tinha o maior aporte nas emissões de Hg durante a queima da biomassa. No entanto, neste trabalho foi encontrado que a serrapilheira e as folhas que respondem a apenas ~10% da biomassa da floresta foram responsáveis por ~90% das emissões de Hg provenientes da queima da biomassa, enquanto que a queima da madeira passou a ser um dos processos de menor impacto nas emissões de Hg.

O Hg(II) é a espécie predominante no solo da floresta estudada e as temperaturas alcançadas durante a queima mostraram-se a princípio suficientemente elevadas para provocar a volatilização do Hg do horizonte orgânico e do solo mineral do primeiro centímetro de profundidade.

As emissões ou a porcentagem de emissão de Hg do solo durante a queima de florestas poderiam ser estimadas a partir de parâmetros correlacionados com a severidade do fogo tais como a razão da concentração de Ca e C no solo, o que simplificaria a determinação das emissões de Hg devido a não necessidade de coletar

amostras antes da queima, diminuindo drasticamente o tempo de amostragem. A relação encontrada entre a porcentagem de emissão de Hg do solo e a razão da concentração de Ca e C no solo (logarítmico) ainda precisa ser verificado em futuros experimentos de queima de florestas.

Estimou-se que aproximadamente 8 de toneladas de Hg são liberadas anualmente para a atmosfera por causa do desmatamento de florestas na Amazônia Brasileira. Porém, ainda precisa ser investigado o efeito de emissões dessa magnitude em escala regional e local. Dados experimentais de emissões de Hg decorrentes de queimas de florestas ainda são muito escassos na região da Amazônia, por tanto, deveriam ser feitos mais estudos similares sobre queimas de florestas para aumentar a representatividade dos dados obtidos. Para a execução de futuros estudos, recomenda-se aumentar a amostragem dos solos, principalmente na superfície (horizonte orgânico/cinzas e 1 cm de profundidade) em vista da relevância do aporte encontrado desta matriz nas emissões de Hg.

REFERÊNCIAS

- Almeida, M.; Lacerda, L.; Bastos, W.; Herrmann, J. Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rodonia, Western Amazon, Brazil. *Environ. Pollut.*, **2005**, 137(2), 179-186.
- Barbieri, F.L.; Cournil, A.; Gardon, J. Mercury exposure in a high fish eating Bolivian Amazonian population with intense small-scale gold-mining activities. *International J. Environ. Health Res.* **2009**, 19(4), 267, 277.
- Bastos, W.; Oliveira, J.; Cavalcante, R.; Almeida, R.; Nascimento, E.; Bernardi, J.; *et al.* Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *Sci. Total Environ.*, **2006**, 368, 344-51.
- Bastos, W.; Almeida, R.; Dorea, J.; Barbosa, A. Annual flooding and fish-mercury bioaccumulation in the environmentally impacted Rio Madeira (Amazon). *Ecotoxicology*, **2007**, 16, 341-346.
- Béliveau A. Déforestation et agriculture sur brûlis en Amazonie brésilienne: les impacts de la première année de culture sur les sols de fermes familiales de la région du Tapajós. Master thesis. Montréal, Canada: UQAM, **2008**, 139.
- Belsley D., Kuh E., Welsch R. *Regressions diagnostics: identifying influential data and sources of colinearity*. New York, Wiley, **1980**, 292.
- Biester, H. and Scholz C. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31, 233-239.
- Biester, H; Gosar, M; Covelli, S. Mercury Speciation in Sediments Affected by Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34 (16), 3330–3336.
- Bloom, N.; Fitzgerald, W. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta.*, **1988**, 208, 151–161.
- Bloom, N. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, **1989**, 46, 1131–1140.
- Boylan, H.; Kingston, S. One-step mercury analysis. *Am. Lab.*, **1998**, 30, 25–26.

- Brown, M.; Forsythe, A. Robust test for the equality of variances. *J. Am. Stat. Assoc.*, **1974**, 69, 364-367.
- Cattani, I.; Spalla, S.; Beone, G.M.; Del Re, A.A.; Boccelli, R.; Trevisan, M. Characterization of mercury species in soils by HPLC–ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films. *Talanta* **2008**, 74, 1520–1526.
- Carvalho, J.; Higuchi, N.; Araujo, T., Santos, J. Combustion completeness in a rainforest clearing experiment in Manaus, Brazil. *J. Geophys. Res.*, **1998**, 103 (D11), 13195–13200.
- Carvalho, J.; Costa, F.; Veras, C.; Sandberg, D.; Alvarado, E.; Gielow, R.; Serra, A.; Santos, J. Biomass fire consumption and carbon release rates of rainforest-clearing experiments conducted in Northern Mato Grosso, Brazil. *J. Geophys. Res.*, **2001**, 106 (D16), 17877–17887.
- Carvalho, J.; Veras, C.; Alvarado, E.; Sandberg, D.; Leite, S.; Gielow, R.; Rabelo, E.; Santos, J. Under-story fire propagation and tree mortality on adjacent areas to an Amazonian deforestation fire. *Int. J. Wildland Fire*, **2010**, 19(6), 795–799.
- Charles M. E. *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, edited by, ASTM Committee E-37 on Thermal Measurements **1998**, 997, 246-248.
- Cinnirella, S.; Pirrone, N.; Allegrini, A.; Guglietta, D. Modeling mercury emissions from forest fires in the Mediterranean region. *Environ. Fluid Mech.*, **2008**, 8, 129–145.
- Cleary, D., Thornton, I., Brown, N., Kazantzis, G., Delves, T., Worthington, S. Mercury in Brazil. *Nature* **1994**, 369(6482), 1994, 613-614.
- Collasiol, A.; Pozebon, D.; Maia, S. Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 518, 157–164.
- Cordeiro, R.; Tureq, B.; Ribeiro, M.; Lacerda, L.; Capitaneo, J.; Oliveira, A.; Sifeddine, A.; Turek, P. Forest fire indicators and Mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta floresta, MT). *Sci. Total Environ.*, **2002**, 293 (1-3), 247-256.
- Craig, P. *Organometallic Compounds in the Environment*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2003**.
- d'Oliveira, M.; Alvarado, E.; Santos, J.; Carvalho, J. Forest natural regeneration and biomass production after slash and burn in a seasonally dry forest in the Southern Brazilian Amazon. *Forest Ecol. Manag.*, **2011**, 261(9), 1490-1498.

- DeBano, L. The role of fire and soil heating on water repellency in wildland environments: A review. *J. Hydrol.*, **2011**, 231, 195-206.
- Dinnin J. Releasing effects in flame photometry: Determination of calcium. *Anal. Chem.*, **1960**, 32 (11) , 1475-1480.
- Draper, N.; Smith, H. Applied regression analysis. New York, Wiley, **1998**, 760.
- Durão, A.; Leonhardt, H.; Campos, M.; Aquino, O.; Carvalho, C.; Marschall, P.; Borba, J.; Windmüller, C. Speciation, distribution, and transport of mercury in contaminated soils from Descoberto, Minas Gerais, Brazil. *J. Environ. Monit.*, **2009**, 11, 1056–1063.
- Embrapa/Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Centro Nacional de Pesquisa do Solo, 2^{da} ed., **2006**, 306.
- Engle, A.; Gustin, M.; Johson, D.; Murphy, J.; Miller, W.; Walker, R.; Wright, J.; Markee, M. Mercury distribution in two Sierran forest and one desert sagebrush steppe ecosystems and the effects of fire, *Sci. Total Environ.*, **2006**, 367, 222-233.
- Ericksen, J.; Gustin, M.; Schorran, D.; Johnson, D.; Lindberg, S.; Coleman, J. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmos. Environ.*, **2003**, 37, 1613-1622.
- Fabian, P.; Kohlpainter, M.; Rollenbeck, R. Biomass burning in the Amazon-fertilizer for the mountainous rain forest in Ecuador. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2005**, 12(5), 290–296.
- Fadini, P. and Jardim, W. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?. *Sci. Total Environ.*, **2001**, 275, 71-82.
- FAO/ organização das nações unidas para a alimentação e agricultura. Base referencial mundial do recurso do solo. Informes sobre Recursos Mundiais de Solos No. 103. **2006**.
- Farella, N.; Lucotte, M.; Louchouart P.; Roulet M. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajós, Brazilian Amazon. *Org. Geochem.*, **2001**, 32, 1443–58.
- Farella, N.; Lucotte, M.; Davidson, R.; Daigle S. Mercury release from deforested soils triggered by cation enrichment. *Sci. Total Environ.*, **2006**, 368, 19–29.
- Fernández, I.; Cabaneiro, A.; Carballas, T. Organic matter changes immediately after a wildfire in an Atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. *Soil Biol. and Biochem.*, **1997**, 29, 1–11.

- Fillion, M.; Mergler, D.; Passos, C.; Larribe, F.; Lemire, M.; Guimarães, J. A preliminary study of mercury exposure and blood pressure in the Brazilian Amazon. *Environ. Health*, **2006**, 5, 29.
- Fostier, A.; Forti, M.; Guimarães, J.; Melfi, A.; Roulet, R.; Espirito Santo, C.; Krug, F. Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). *Sci. Total Environ.*, **2000**, 260, 201-211.
- Franklin, R.; Bevilacqua, J.; Favaro, D. Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. *Quím. Nova*. **2012**, 35 (1), 45-50.
- Friedli, H.; Radke, L.; Lu, J.; Banic, C.; Leaitch, W.; MacPherson, J. Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. *Atmos. Environ.*, **2003**, 37, 253-267.
- Gao, Y.; Shi, Z.; Long, Z.; Wu, P.; Zheng, C.; Hou, X. Determination and speciation of mercury in environmental and biological samples by analytical atomic spectrometry. *Microchem. J.*, **2012**, 103, 1-14.
- Grigal, D. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review. *Environ. Rev.*, **2002**, 10(1), 1-39.
- Grigal, D. Mercury sequestration in forest and peatlands: A review. *J. Environ. Qual.*, **2003**, 32, 393-405.
- Harada, M.; Nakanishi, J.; Yasoda, E.; Pinheiro, M.; Oikawa, T.; Guimaraes, G.D.; Cardoso, B.; Kizaki, T.; Ohno, H. Mercury pollution in the Tapajos River basin, Amazon Mercury level of head hair and health effects. *Environ. Int.*, **2001**, 27, 285-290.
- Harden, J.; Neff, J.; Sandberg, D.V.; Turetsky, M.R.; Ottmar, R.; Gleixner, R.G.; Fries, T.L.; Manies, K.L. Chemistry of burning the forest during the FROSTFIRE experimental burn interior Alaska, 1999. *Global Biogeochem. Cy.*, **2004**, 18, 1-13.
- Higuera, P.; Oyarzun, R.; Biester, H.; Lillo, J.; Lorenzo, S. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *J. Geochem. Explor.*, **2003**, 80, 95-104.
- INMET, <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/graficosClimaticos>, acessado 05/06/2012.
- INPE, http://www.obt.inpe.br/prodes/prodes_1988_2011.htm, Acessado 11/07/2012.

- Kasper, D.; Fernandes, E.; Palermo, A.; Branco, C.W.; Malm, O. Evidence of elevated mercury levels in carnivorous and omnivorous fishes downstream from an Amazon reservoir. *Hydrobiologia* **2012**, 694, 87–98.
- Kim, C.; Bloom, N.; Rytuba, J.; Brown, G. Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 5102–5108.
- Lacerda, L.D. Amazon mercury emissions. *Nature*, **1995**, 374:, 20-21.
- Laurance, W. Mega-development trends in the Amazon: implications for global change. *Environ. Monit. Assess.*, **2000**, 61, 113–22.
- Levene, H. Robust test for equality of variances. In: Olkin I., Ghurye S., Hoeffding W., Madow W., Mann H. (Ed.) *Contributions to probability and statistics*. Stanford: Stanford University Press, **1960**, 278-292.
- Levin, M.; Jacobs, J.; Polos, P.G. Acute mercury poisoning and mercurial pneumonitis from gold ore purification. *Chest.*, **1988**, 94, 554–556.
- Lin, C.; Pehkonen, S. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33, 2067–2079.
- Magalhães, C.; Krug, F.J.; Fostier, A.H.; Berndt, H. Direct determination of mercury in sediments by atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1997**, 12, 1231-1234.
- Magarelli, G.; Fostier, A. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. *Atmos. Environ.*, **2005**, 39, 7518-7528.
- Mainville, N.; Webb, J.; Lucotte, M.; Davidson, R.; Betancourt, O.; Cueva, E. Decrease of soil fertility and release of mercury following deforestation in the Andean Amazon, Napo River valley, Ecuador. *Sci. Total Environ.*, **2006**, 368, 88–98.
- Mallas, J.; Benedito, N. Mercury and gold mining in the Brazilian Amazon. *Ambio* **1986**, 15, 248-249.
- Mark, C.; Derek, G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. and Health*, **2004**, 26, 421-434.] Mataix-Solera, J., Gómez, I., Navarro-Pedreño, J., Guerrero, C., Moral, R. Soil organic matter and aggregates affected by wildfire in a *Pinus halepensis* forest in a Mediterranean environment. *Int. J. Wildland Fire*, **2002**, 11, 107–114.

- Mataix-Solera, J., Gómez, I., Navarro-Pedreño, J., Guerrero, C., Moral, R. Soil organic matter and aggregates affected by wildfire in a *Pinus halepensis* forest in a Mediterranean environment. *Int. J. of Wildland Fire*, **2002**, 11, 107–114.
- Mataix-Solera, J.; Cerdà, A.; Arcenegui, V.; Jordà, A.; Zavala, L.M. Fire effects on soil aggregation: A review. *Earth-Sci. Rev.*, **2011**, 109, 44-60
- Maurice-Bourgoin, L.; Ouirga, I.; Chincheros, J.; Courau, P. Mercury distribution in Waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Sci. Total Environ.*, **2000**, 260(1–3), 73–86.
- Meech, J.; Veiga, M.; Tromans, D. Reactivity of mercury from gold mining activities in darkwater ecosystems. *Ambio.*, **1998**, 27, 92-98.
- Mélières, M. ; Pourchet, M. ; Charles-Dominique, P. ; Gaucher, P. Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. *Sci. Total Environ.*, **2003**, 311, 261-267.
- Michelazzo, P.; Fostier, A.; Magarelli, G.; Santos, J.; Carvalho, Jr. J. Mercury emissions from forest burning in southern Amazon. *Geophys. Res. Letters*, **2010**, 37, L09809, doi:10.1029/2009GL042220.
- Miller, J.N.; E Miller, J.C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 4 ed, Pearson Edinburgh, **2000**, 271.
- Munthe, J.; Wängberg, I.; Pirrone, N.; Iyerfeldt, Å.; Ferrara, R.; Ebinghaus, R.; Feng, X.; Gårdfeldt, K.; Lanzillotta; Lindberg, S.; Lu, J.; Mamane, Y.; Prestbo, E.; Schmolke, S.; Schroeder, W.; Sommar, J.; Sprovieri, F.; Stevens, R.; Stratton, W.; Tuncel, G.; Urba, A. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 3007-3017.
- Neto, T.; Carvalho, J.; Veras, C.; Alvarado, E.; Gielow, R.; Lincoln, E.; Christian, T.; Yokelson R.; Santos J. Biomass consumption and CO₂, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire. *Atmos. Environ.*, **2009**, 43, 438–446.
- Neto, T.; Carvalho, J.; Cortez, E.; Azevedo, R.; Oliveira, R.; Fidalgo, W.R; Santos, J. Laboratory evaluation of Amazon forest biomass burning emissions. *Atmos. Environ.*, **2011**, 45, 7455-7461.
- Neves, M.; Santana, H. *Inventário Florestal e Avaliação do Avanço do Desmatamento no projeto de colonização de Pedro Peixoto*. Rio Branco – AC: Embrapa Acre, 2003, 83, 47. www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/498961/1/doc83.pdf
- Newbrun, E. Application of atomic absorption spectroscopy to the determination of calcium in saliva. *Nature* , **1961**, 192 (4808) , 1182-1183.

- Noelle, E. Global biogeochemical cycling of mercury: A review. *Annu. Rev. Env. Resour.*, **2009**, 34, 43-63.
- Oliveira, S.; Melfi, A.; Fostier, A. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water Air Soil Poll.*, **2001**, 126, 321-337.
- Oliveira, R.C.; Dórea, J.G.; Bernardi, J.V.; Bastos, W.R. Almeida, R. Manzatto A.G. Fish consumption by traditional subsistence villagers of the Rio Madeira (Amazon): Impact on hair mercury. *Ann. Hum. Biol.* **2010**, 37(5), 629–642.
- Palmieri, H.; Nalini, H.; Leonel, L.; Windmoller, C.; Santos, R.; Brito, W. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.*, **2006**, 368, 69–78
- Park, M.; Yoon, H.; Yoon, C.; Yu J. Estimation of mercury speciation in soil standard reference materials with different extraction methods by ion chromatography coupled with ICP-MS. *Environ. Geochem. Health* **2011**, 33, 49–56.
- Passos, C.; Mergler, D.; Lemire, M.; Fillion, M.; Guimarães, J. Fish consumption and bioindicators of inorganic mercury exposure. *Sci Total Environ.*, **2007**; 373, 68–76.
- Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R.; Friedli, H.; Leaner, J.; Mason, R.; Mukherjee, A.; Stracher, G.; Streets, D.; Telmer, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10, 5951–5964.
- Rashid, G. Effects of fire on soil carbón and nitrogen in a Mediterranean oak forest of Algeria. *Plant Soil*, **1987**, 103, 89–93.
- Raison, R.J.; Khanna, P.K.; Woods, P.V. Mechanisms of element transfer to the atmosphere during vegetation fires. *Can. J. Forest Res.*, **1985**, 15, 132–40.
- Rea, A.; Keeler, G.; Scherbatskoy, T. The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the Lake Champlain Watershed: a short-term study. *Atmos. Environ.*, **1996**, 30, 3257-3263.
- Rea, A.; Lindberg, S.; Scherbatskoy, T.; Keeler, G. Mercury accumulation in foliage over time in two Northern Mixed Hardwood forests. *Water Air Soil Poll.*, **2002**, 133, 49-67.
- Rezende, P.; Moura, P.; Durão, W.; Nascentes, C.; Windmöller, C.; Costa, L. Arsenic and mercury mobility in Brazilian sediments from the São Francisco River Basin. *J. Brazil. Chem. Soc.*, **2011**, 22(5), 910-918.

- Ribeiro, A.; Vieira, M.; Curtius, A. Slurry Sampling for Hg Determination in Sediments, Sewage Sludge and Coal Samples by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *J. Brazil. Chem. Soc.*, **2004**, 15 (6), 825-831.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Farella, N.; Serique, G.; Coelho, H.; Sousa Passos, C.J.; Jesus da Silva, E.; Scavone de Andrade, P.; Mergler, D.; Guimarães, J. R. D.; Amorim, M. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air Soil Poll.*, **1999**, 112, 297-313.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Courcelles, M.; Guimaraes, J.; Mergler, D.; Amorim, M. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chem. Geol.*, **2000**, 165, 243-266.
- Santos, E.; Jesus, I.; Brabo, E.; Fayal, K.; Sá Filho, G.; Lima, M.; Miranda, A.; Mascarenhas, A.; Sá, L.; da Silva, A.; Câmara, V. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia. *Rev. Bras. Epidemiol.* Vol. 6, Nº 2, **2003**, 171-185.
- Segadea, S.; Tysonb, J. Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent. *Spectrochim. Acta B*, **2003**, 58, 797-807.
- Schroeder, W.; Munthe, J. Atmospheric Mercury – an overview. *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 5, 809-822.
- Sigler, J.; Lee, X.; Munger, W. Emission and long-range transport of gaseous mercury from a large-scale Canadian boreal forest fire. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 4343-4347.
- Silva-Filho, E.; Machado, W.; Oliveira, R.; Sella, S.; Lacerda, L. Mercury deposition through litterfall in an Atlantic forest at Ilha Grande, Southeast Brazil. *Chemosphere*, **2006**, 65, 2477-2484.
- Silva, G.S.; Bisinoti, M.C.; Fadini, P.S.; Magarelli, G.; Jardim, W.F.; Fostier., A.H. Major aspects of the mercury cycle in the Negro river basin, Amazon, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2009**, 20, 1127-1134.
- Sladek, C.; Gustin, M. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Appl. Geochem.*, **2003**, 18, 567-576.

- Skyllberg, U.; Qian, J.; Frech W.; Xia K.; Bleam, W. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. *Biogeochemistry*, **2003**, 64, 53-76.
- Templeton, D.; Ariese, R.; Cornelis, R.; Danielsson, H. Muntau, H.; Van Leeuwen, H.; Lobinski, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000), *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1457.
- Texeira, D.; Montezuma, R.; Oliveira, R.; Silva-Filho, E. Litterfall mercury deposition in Atlantic forest ecosystem from SE - Brazil. *Environ Pollut.*, **2012**, 164, 11-15.
- Tinoco, P.. Caracterización molecular de la material orgánica de suelos afectados por distintos tipos de degradación en la Comunidad de Madrid. PhD Thesis. Universidad Autonoma de Madrid, **2000**.
- U.S. EPA. **(1991)**. Mercury in tissues by cold vapor atomic absorption spectroscopy, Method 2456. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S.A.
- U.S. EPA. **(2007)**. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrometry. Method 7473, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S.A.
- Valle, C.; Santana, G.; Augusti, R.; Egreja, F.; Windmüller C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon. Brazil. *Chemosphere*, **2005**, 58: 779-792.
- Veiga, M.; Meech, J.; Onante, N. Mercury pollution from deforestation. *Nature*, **1994**, 368, 816-817.
- WHO, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1990, 144.
- WHO (World Health Organization). Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. **2003**.
- Wasserman. J.C.; Hacon, S.S.; Wasserman, M.A. O ciclo do mercúrio no ambiente Amazônico. *Mundo & Vida*, 2 (1/2), **2001**.
- Wasserman, J.C.; Campos, R.C.; Hacon, S.D.; Farias, R.A.; Caires, S.M. Mercury in soils and sediments from gold mining liabilities in southern Amazonia. *Quím. Nova* **2007**, 30(4), 768-773.
- Wick, B.; Veldkamp, E.; De Mello, W.Z.; Keller, M.; Crill, P. Nitrous oxide fluxes and nitrogen cycling along a pasture chronosequence in Central Amazonia, Brazil. *Biogeosciences*, **2005**, 2(2), 175–87.

- Windmöller, C.; Wilken, R.; Jardim W. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Poll.*, **1996**, 90, 399–416.
- Xu, H.; Allard, B. Effects of a fulvic acid on the speciation and mobility of mercury in aqueous solutions. *Water Air Soil Poll.*, **1991**, 56, 709–717.
- Zhang, L.; Brook, J.R.; Vet, R. A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. *Atmos Chem. Phys.*, **2003**, 3, 2067–2082.
- Zhang, H. Photochemical redox reactions of mercury. *Struct. Bond.*, **2006**, 120, 37-79.
- Zhu, L.; Lu, J.; Le, X. Determination of mercury in environmental and biological samples by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, **1993**, 111, 207–213.

ANEXOS

Perfis de Temperatura registrados durante a queima

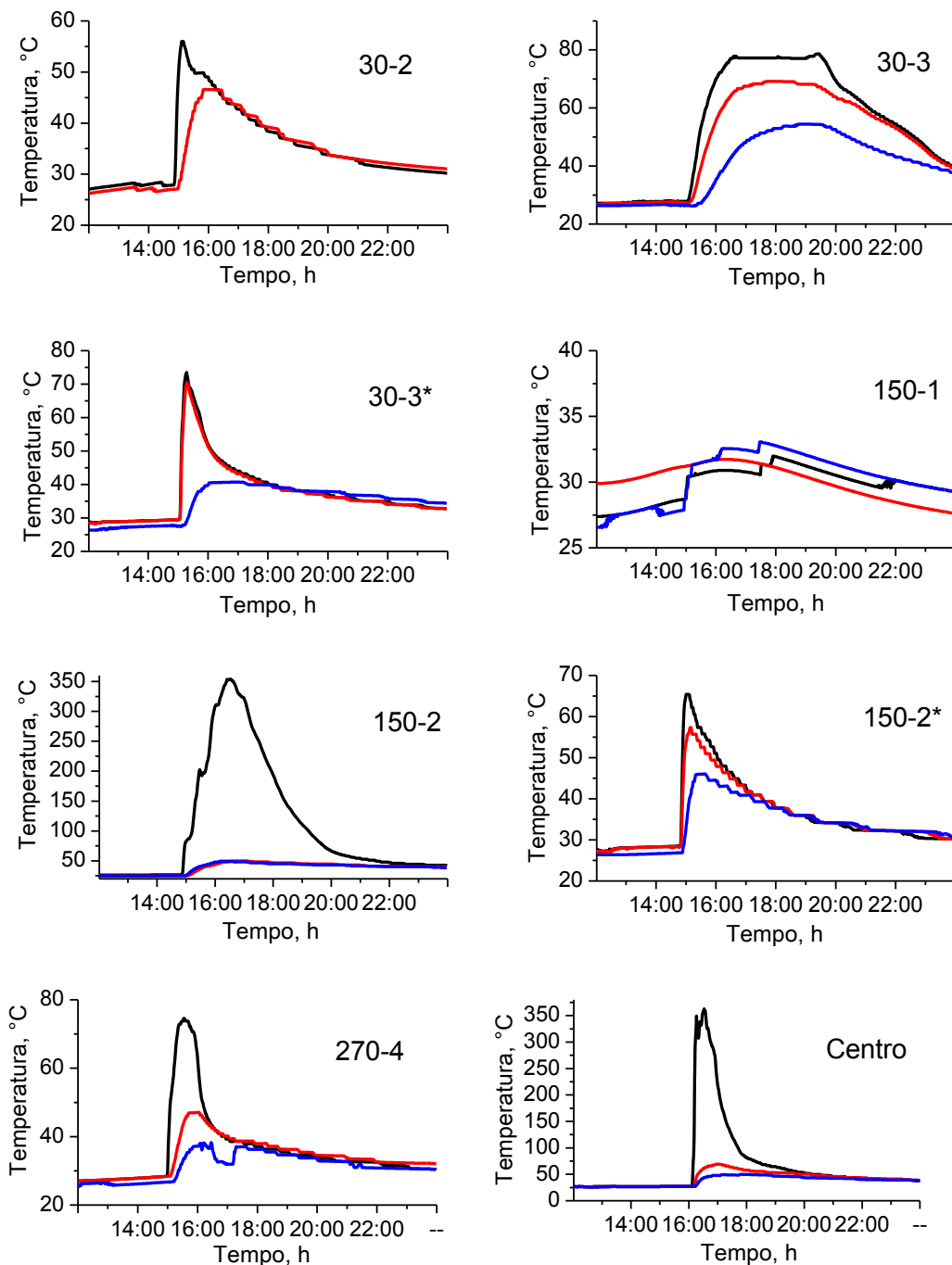


Figura I. Perfil de temperatura registrado em cada ponto de amostragem (30-2, 30-2, 150-1, 150-2, 270-1 e 270-4) e no centro da parcela em estudo a 0 (preto), 2 (vermelho) e 5 (azul) cm profundidade do solo durante a queimada. * Registro de temperatura tomado a cerca de 2 metros do ponto de amostragem correspondente

Tabela I. Valores médios dos parâmetros determinados nas amostras de solo da parcela de floresta.

amostra	Conc. de Hg (ng g ⁻¹)	Materia orgnica (%)	%C	%H	%N	Umidade (%)	Densidade (g mL ⁻¹)	% Ca
30-2 Hor-O	76,80	18,96	8,57	0,97	0,95	27,70		
30-3 Hor-O	81,01	16,29	7,17	0,80	0,61	21,65		
150-1 Hor-O	87,18	22,69	10,63	1,19	1,30	29,17		
150-2 Hor-O	81,72	15,25	9,22	0,31	0,97	22,68		
270-1 Hor-O	89,49	17,92	7,44	0,28	0,83	21,63		
270-4 Hor-O	87,22	27,86	13,62	1,14	1,36	28,48		
30-2 0-1 BF	76,38	9,68	3,91	0,43	0,66	21,69	0,34	
30-3 0-1 BF	90,33	8,66	3,16	0,42	0,50	21,14	0,39	
150-1 0-1 BF	100,63	12,22	4,48	0,64	0,48	26,81	0,29	
150-2 0-1 BF	85,16	8,79	3,20	0,19	0,52	18,16	0,40	
270-1 0-1 BF	95,07	11,98	5,14	0,20	1,08	20,55	0,46	
270-4 0-1 BF	104,15	12,61	6,17	0,27	0,73	24,09		
30-2 1-2 BF	79,88	6,88	2,36	0,45	0,48	20,19	1,47	
30-3 1-2 BF	88,58	5,99	1,95	0,35	0,20	19,08		
150-1 1-2 BF	80,47	8,38	2,72	0,24	1,71	21,92	1,00	
150-2 1-2 BF	90,35	6,48	2,51	0,66	0,42	20,48	0,68	
270-1 1-2 BF	88,41	6,57	2,52	0,10	0,57	17,48	1,17	
270-4 1-2 BF	89,46	5,68	2,40	0,07	0,68	19,18	0,97	
30-2 2-5 BF	89,43	3,86	1,14	0,03	0,28	17,04		
30-3 2-5 BF	94,20	4,11	1,33	0,05	0,32	17,12		
150-1 2-5 BF	95,83	4,36	1,21	0,06	0,07	16,68		
150-2 2-5 BF	85,98	4,62	1,55	0,11	0,20	15,96		
270-1 2-5 BF	96,11	9,04	1,77	0,34	0,23	16,24		
270-4 2-5 BF	87,55					15,65		
30-2 Cinzas	25,91	37,68	20,18	1,51	1,25	8,43		4,9
30-3 Cinzas	8,12	44,89	25,56	1,91	1,59	5,70		5,2
150-1 Cinzas	8,98	36,62	22,11	1,22	2,23	5,36		10,4
150-2 Cinzas	9,45	33,93	21,10	0,19	1,93	3,84		11,1
270-1 Cinzas	15,58	30,32	18,12	0,95	1,51	5,89		6,1
270-4 Cinzas	4,70	36,99	22,98	1,93	1,27	4,26		12,1

30-2 0-1 AF	77,27	16,98	5,77	0,68	0,78	22,44	
30-3 0-1 AF	71,93	23,32	11,45	1,54	0,94	20,20	0,22
150-1 0-1 AF	81,58	29,89	14,60	0,31	1,37	25,60	0,23
150-2 0-1 AF	74,05	16,89	8,63	0,04	1,00	8,02	0,32
270-1 0-1 AF	85,29	13,49	5,58	0,53	0,56	13,36	
270-4 0-1 AF	90,34	34,64	19,23	1,84	1,87	22,16	0,30
30-2 1-2 AF	80,02	5,89	2,18	0,31	0,54	20,16	0,96
30-3 1-2 AF	73,06	8,46	3,28	0,52	0,28	19,56	0,81
150-1 1-2 AF	83,46	8,19	2,72	0,22	0,88	22,01	1,34
150-2 1-2 AF	80,98	6,44	2,54	0,46	0,36	20,06	0,87
270-1 1-2 AF	89,36	5,60	1,97	0,39	0,21	18,25	1,12
270-4 1-2 AF	92,28	10,65	5,19	0,29	0,90	19,03	0,77
30-2 2-5 AF	89,33	4,57	1,37	0,07	0,17	17,03	
30-3 2-5 AF	88,24	5,12	1,535	0,15	0,13	18,61	
150-1 2-5 AF	95,68	4,04	1,26	0,09	0,23		
150-2 2-5 AF	82,19	4,03	1,08	0,08	0,15	18,68	
270-1 2-5 AF	93,04	5,54	1,64	0,08	0,25	17,86	
270-4 2-5 AF	86,97	18,71	2,065	0,3	0,345	15,70	

Assessment of Direct Mercury Analyzer® to quantify mercury in soils and leaf samples

Jose J. Melendez, Anne H. Fostier*

Institute of Chemistry, State University of Campinas (Unicamp), PB 6154, Zip Code 13083-970, Campinas, SP, Brazil.

*Corresponding author. e-mail: fostier@iqm.unicamp.br

(+55) 19352 13079

Abstract -This work aims to assess a methodology for Hg quantification in soil and leaf samples by using a Direct Mercury Analyzer® (DMA-80 TRICELL; Milestone Inc., Italy). Certified Reference materials of tree leaves, river sediment and soil, and collected samples of soil and leaves were used to optimize and to validate the methodology. Given that the technique allows direct analysis of samples by combustion, aspects like effect of sample amount variation and sample granulometry were considered. Method robustness was also assessed through the Youden test showing that for leaf sample analyses, among the seven tested factors, four were able to significantly affect the analytical result, but that soil samples results were not significantly affected by slight variations of any of the seven factors. Recoveries for reference materials ranged from 102% to 104%, and the RSD of the precision was lower than 5%.

Keywords: mercury, soils, leaves, direct analysis.

1. Introduction

Mercury is of special interest because of its toxicity, widespread distribution in the environment, its tendency to bioconcentrate in aquatic food chains, and historical large-scale poisoning events (WHO 2003). Additionally, this element can be used as a geochemical indicator to differentiate between mineralized and non-mineralized zones and as a geochemical indicator of Au-rich zones (Andrada *et al.* 2012).

Two of the most common techniques for total mercury quantification are cold vapor atomic absorption spectroscopy (U.S. EPA 1991, Zhu *et al.* 1993) and cold vapor atomic fluorescence spectroscopy (Bloom and Fitzgerald 1988, Bloom 1989). In both methods, mercury is determined as Hg(0). Traditionally, these analytical techniques require time consuming samples preparation steps, which includes acid digestion in hot plate or in a microwave oven, Hg reduction (Hg(II) to Hg(0)) by the addition of a reductant such as tin(II) chloride and liquid-gas separation steps (*e.g.*, Fostier *et al.* 1995, Gao *et al.* 2012). Nevertheless, some years ago commercial equipment appeared that allowed direct total mercury analysis in solid and liquid samples by combining sample combustion for thermal Hg reduction and Hg vaporization, with cold vapor atomic absorption spectroscopy (Boylan and Kingston 1998). In comparison to the classical analytical method, this method appears as very interesting because it considerably reduces the time of analysis as it does not need any sample preparation except grinding, it is totally automatized after sample introduction and it does not generate liquid chemical waste. The method is now recognized by the U.S. EPA (2007) and has already been used to determine Hg concentration in geological and environmental samples (Kelly *et al.* 2012, Rezende *et al.* 2011, Cizdziel *et al.* 2010, Roy *et al.* 2008, Costley *et al.* 2000). Nevertheless, although commercial equipment allow adjustment of many variables, such as drying and calcination temperature, carrier gas type and

flow, sample amount, etc., information about method optimization and validation are still scarce. The aim of this work was therefore to optimize and to validate the method for two types of solid samples (soils and vegetation) when using such an equipment.

2. Experimental

2.1 Analytical equipment

A Direct Mercury Analyzer® (DMA-80 TRICELL, Milestone, Italy) was used for soil and vegetal sample analyses. This equipment typically contains an automatic sampler, a quartz furnace, a cobalt-manganese oxide catalyst, a gold-coated sand amalgamator and an atomic absorption detection cell with three different pathlengths. Methodology for solid sample analysis consists in placing a known amount of milled sample in a nickel or quartz boat (sample holder). The sample is introduced in the quartz furnace, where it is heated up to 200°C (drying temperature) for 60 s and 650°C (calcination temperature) for 105 s which allow Hg reduction and volatilization. Air or oxygen can be used as combustion and carrier gas. Mercury and combustion gases are flushed through the catalyst, where interferents like halogen compounds, nitrogen oxides and sulfur oxides are retained. Hg(0) is then selectively trapped in the amalgamator while combustion gases are removed from the detection cell. Mercury is then released from the amalgamator by heating at 850°C for 3 s and carried to the detector, where the absorbance from the radiation emitted by a mercury lamp is measured at 253.7 nm. The pathlength used for detection in each sample is automatically selected depending on the Hg concentration and the amount of analyzed sample. The longest pathlength (more sensitive) is selected for low amounts of Hg (e.g., < 5 ng), and the shortest one is selected for high amounts of Hg (e.g., >20 ng). Liquid sample analysis can be similarly performed, using quartz boats instead

of nickel boats to prevent holder oxidation when liquid samples are acidified. According to the manufacturer recommendations up to 100 mg sample can be introduced in the sample holder for analysis. In this work the catalyst remained constant at 650°C throughout the analysis procedure and air was used as carrier gas.

2.2 Calibration

The DMA calibration was performed from sextuplicate analysis of 5 to 70 μL aliquots of a Hg standard solution ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) prepared from a stock Hg standard solution (1000 mg L^{-1}) (Tec-Lab, Brazil) diluted in deionized water (Direct-Q 5, Millipore). Calibration was performed in terms of amount of mercury and not in terms of concentration. The outliers of the calibration measurements were diagnosed and removed following the criterion of Jackknife's standardized residual test (Belsley *et al.* 1980), the homoscedasticity of the residuals was verified with the Levene test (Levene 1960, Brown and Forsythe 1974), the linearity of the analytical curve was confirmed by the method proposed by Draper and Smith (1998) and the limit of detection and quantification was determined as 3 times and 10 times the standard deviation of the linear regression coefficient, respectively, plus the linear regression coefficient value of the calibration equation (Miller and Miller 2000).

2.3 Samples

Certified reference materials (CRMs) of apple leaves (NIST 1515), peach leaves (NIST 1547), San Joaquin soil (NIST 2709) and river sediment (GBW-08301) were used for optimization and validation tests. Other leaf and soil samples were also used in the optimization tests. They were

collected in a forest area of the Brazilian Amazonia (Rio Branco, Acre). Each leaf sample consisted in a group of 20 leaves from the same tree, and each soil sample consisted in an approximately 20 grams of superficial soil (O-horizon and 0-5 cm). All samples were dried in a laminar flow hood for 48 h at room temperature. Leaf samples were ground in a knife mill to pass through a 1 mm sieve and soil samples were ground in a mechanical agate mill for 20 minutes. All samples were stored and manipulated with materials previously cleaned in 10% (v/v) HNO_3 solutions for 24 h and rinsed with deionized water. The boats were washed with deionized water, dried and heated at 650° for 3 minutes before each analysis for mercury quantification.

2.4 Optimization tests

It was first assessed whether the measurement of mercury concentration could be significantly affected by the sample amount to be analyzed and by the granulometry of the soil and leaf samples. Some of the aforementioned CRMs and some collected samples were used in order to assess the mass variation effect, between 20 and 100 mg. Only collected samples were used to assess the granulometry variation effect, since CRMs have fixed particle size distributions.

2.5. Validation

Certified reference materials of apple leaves (NIST 1515), peach leaves (NIST 1547), San Joaquin soil (NIST 2709) and river sediment (GBW-08301) were used for accuracy and precision assessments. The robustness of the method for mercury quantification in soil and leaf samples was assessed through the Youden test (Youden and Steiner 1975). The tests for soils and leaf

samples consisted in a duplicate analysis of a $2^{(7-4)}$ fractional experimental design. The seven considered factors were: 1) Carrier gas pressure, 2) antecedence between decontamination and use of boats (sample holders), 3) sample mass, 4) drying temperature, 5) calcination temperature, 6) drying time and 7) calcination time. The levels used for each parameter or factor are shown in

Table 1.

3. Results

3.1 Calibration

Analytical curves were constructed for the medium and the longest pathlengths. Dynamic linear ranges of analytical curves were 0.5 to 5 ng of Hg and 1 to 7 ng of Hg, for the longest and the medium path lengths, respectively. The limit of detection of the method was 0.011 and 0.003 ng of Hg and the limit of quantification was 0.019 and 0.005 ng of Hg for the longest and the medium pathlengths, respectively. The sensitivity of the analytical curve for the longest path length (0.085 ng^{-1}) was about twice the sensitivity of the analytical curve for the medium path length (0.045 ng^{-1}).

3.2 Sample mass effect

Mercury concentration in three soil samples did not show any significant variation when varying the sample mass from 20 to 100 mg (Fig. 1a). In this case, relative standard deviation (RSD) was <3%. However, when varying sample mass of three leaf samples (two CRMs and one collected

sample), results randomly distributed around the mean only appeared for mass < 60 mg (RSD<2%) (Fig. 1b). In this condition, Hg concentrations in CRMs were within the certified range, (Table 2). For masses between 60 and 100 mg, Hg concentration gradually increased, showing that a systematic error occurred, which can lead to an overestimation of the concentration.

Because, vegetal samples have a high organic matter content (>90%), when compared to the analyzed soil samples (<18%), our hypothesis was that incomplete combustion of vegetal samples could generate a quantity of interferents too high to be completely removed. The same experiment was therefore performed for the analysis of CRM of peach leaves in two other DMA-80 TRICELL equipment, but in which oxygen (and not compressed air) is used as combustion and carrier gas. In these cases the results did not show any shift of mercury concentration whatever the sample mass (20 to 100 mg) (Carpy, A., personal communication, and Windmoller, C. C., personal communications). These results therefore confirm our hypothesis, and show that for high organic matter content, care must be taken about the amount of sample to be analyzed if using air instead of oxygen as combustion gas. All subsequent determinations of Hg were performed with the direct mercury analyzer configured with compressed air. Plant sample analyses were performed with sample masses less than 60 mg and for soils with sample masses less than 100 mg.

Figure 1.

Table 2.

3.3 Sample granulometry effect

Two soil and two leaf samples were analyzed to assess the effect of granulometry distribution profile on the measured mercury concentration. To this end, the four samples were divided in 4 or 5 granulometric fractions by using sieves of 0.35, 0.297, 0.150, 0.075 mm. Mercury concentration was determined in each fraction. As shown in Table 3, Hg concentrations varied between fraction, with a tendency to higher concentrations in fractions with smaller particle sizes. Differences in Hg concentration between granulometric fractions can be associated with one of the following processes: 1) non-uniform redistribution of mercury (during grinding or sample storage) in particles with different size, or 2) influence of the particle size distribution on the analytical equipment efficiency (e.g., combustion efficiency). Two approaches were used to assess which of these processes could be involved: 1) the mean Hg concentration of the unsieved sample was compared with the weighted mean calculated from the mercury concentrations in each fraction and the percentage of the total mass of sample of each granulometric fraction (Table 3), and 2) the fraction 0.297-0.150 mm of each sample was re-ground and the concentration of mercury was newly determined. Data before and after re-grinding were compared (Table 4). Both approaches did not show any significant difference between Hg concentrations (t-test, $p > 0.05$), which indicates that the samples were sufficiently homogeneous to obtain representative mercury concentrations of the entire sample. In other work, Hayness *et al.* (2006) did not find significant differences in Hg concentrations between homogenized and non homogenized samples of fish muscle by using a DMA-80. In the present work only homogenized samples were tested in order to obtain representative results of each sample.

Table 3.

Table 4.

3.4 Robustness

According to the results shown in Pareto's charts (Fig. 2a), slight variations in four of the seven evaluated factors have a significant effect on the results of Hg concentration for leaf sample analyses. Gas carrier pressure was the most critical factor. On the other hand, for soil samples (Fig. 2b), results were not significantly affected by slight variations of any of the seven factors. To compensate for the lesser robustness found in the methodology for the analysis of leaf samples, the carrier gas pressure and drying temperature should be regularly monitored; the decontamination of the boats should be done on the same day of use and variations in the mass of sample should be minimized.

Figure 2.

3.5 Accuracy and precision

Recoveries for the four CRMs ranged from 102% to 104%, and the RSD precision was generally found to be less than 5% (Table 2). Franklin *et al.* (2012), Collasiol *et al.* (2004), Ribeiro *et al.* (2004), Segade *et al.* 2003 determined Hg concentration of geological and/or environmental samples by CVAAS reporting recoveries of 96-97%, 93-103%, 90-105%, 95-98% and precisions of 9-13%, 6-22%, 2-9%, 10-18% for samples with Hg concentration below 2 mg g⁻¹ or mg mL⁻¹. Although the accuracy of both methods (direct mercury analysis and CV AAS) allow obtaining results within the certified reference concentration of mercury, a much better precision of the

measurements can be observed by direct mercury analysis, likely due to the reduction of steps in sample preparation.

Conclusions

The analysis of soil and leaf samples by direct mercury determination in solid samples showed to be an analytical technique more precise and as accurate as classical methods that includes sample acid digestion step. Furthermore, it is much less time consuming, considering that an autosampler with 40 boats is part of the equipment (~7 samples/h). For leaf samples, one of the most critical parameters of the direct analysis technique when using air as carrier and combustion gas, instead of oxygen, is the amount of analyzed sample, likely because of the high organic matter concentration. On the other hand, differences in particle grain distribution of soil samples do not significantly affect the experimental measurements. The analytical technique for soil samples, with higher mercury concentration, was shown to be more robust than for leaf sample analyses

Acknowledgments

The authors thank Dr. Carol H. Collins for English revision. Support of this research from the São Paulo Research Foundation, FAPESP, Brazil (project 2010/19040-4) and from National Counsel of Technological and Scientific Development, CNPq, Brazil (MSc Fellowship) are also acknowledged.

References

Andrada P., Ruitenbeek F., Meer F., Fernández R. (2012)

Geochemical indicators of gold-rich zones in the La Josefina epithermal deposit, Deseado Massif, Argentina. **Ore Geology Reviews**, **45**, 61–80.

Belsley D., Kuh E., Welsch R. (1980).

Regressions Diagnostics: Identifying influential Data and Sources of Colinearity. **New York, Wiley**, 292.

Bloom N. and Fitzgerald W. (1988).

Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. **Analytica Chimica Acta**, **208**, 151–161.

Bloom N. (1989).

Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, **46**, 1131–1140.

Boylan, H. and Kingston, S.(1998).

One-step mercury analysis. **American Laboratory**, **30**, 25–26.

Brown M. and Forsythe A. (1974).

Robust test for the equality of variances. **Journal of the American Statistical Association**, **69**, 364-367.

Cizdziel J., Tolbert C., Brown G. (2010).

Direct analysis of environmental and biological samples for total mercury with comparison of sequential atomic absorption and fluorescence measurements from a single combustion event. **Spectrochimica Acta Part B**, **65**, 176–180.

Collasiol A., Pozebon D., Maia S. (2004).

Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment. **Analytica Chimica Acta**, **518**, 157–164.

Costley C., Mossop K., Dean J., Garden L., Marshall J., Carroll J. (2000). Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. **Analytica Chimica Acta**, **405**, 179–183.

DMA-80 operating manual. (2004).

Milestone, Inc., 160B Shelton Rd., Monroe, CT, USA.

Draper N. and Smith H. (1998)

Applied regression analysis. **New York, Wiley, 760.**

Fostier, A.H.; Ferreira, J.R.; Andrade, M.O. (1995)

Microwave digestion for mercury determination in fish tissues and bottom sediments by automated cold vapor atomic absorption spectrometry. **Química Nova, 18 (5): 425-430, 1995.**

Franklin R., Bevilacqua J., Favaro D. (2012)

Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. **Química Nova, 35 (1), 45-50.**

Gao Y., Shi Z., Long Z., Wu P., Zheng C., Hou X. (2012).

Determination and speciation of mercury in environmental and biological samples by analytical atomic spectrometry. **Microchemical Journal, 103, 1–14.**

Haynes S., Gragg R., Johnson E., Robinson L., Orazio C. (2006).

An evaluation of a reagentless method for the determination of total mercury in aquatic life. **Water, Air, and Soil Pollution, 172, 359–374.**

Kelly J., Han F., Su Y., Xia Y., Philips V., Shi Z., Monts D., Pichardo S. Xia K. (2012).

Rapid determination of mercury in contaminated soil and plant samples using portable mercury direct analyzer without sample preparation, a comparative Study. **Water, Air, Soil Pollution, 223, 2361–237.**

Levene H. (1960).

Robust test for equality of variances. In: Olkin I., Ghurye S., Hoeffding W., Madow W., Mann H. (Ed.) Contributions to Probability and Statistics. **Stanford: Stanford University Press, 278-292.**

Miller J.N., E Miller J.C. (2000).

Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 4 edition, **Pearson, Edinburgh, 271.**

Rezende P., Moura P., Durão W., Nascentes C., Windmöller C, Costa L. (2011). Arsenic and mercury mobility in Brazilian sediments from the São Francisco River Basin. **Journal of the Brazilian Chemical Society 22 (5), 910-918.**

Ribeiro A., Vieira M., Curtius A. (2004).

Slurry sampling for Hg determination in sediments, sewage sludge and coal samples by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society, 15 (6), 825-831.**

Roy N., Bose S (2008).

Determination of mercury in thirty-three international stream sediment and soil reference samples by direct mercury analyser. **Geostandards and Geoanalytical Research**, **32(3)**, 331-335.

Segadea S., Tysonb J. (2003).

Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent. **Spectrochimica Acta Part B**, **58**, 797–807.

Youden W. and Steiner E. (1975).

Statistical manual of the Association of Official Analytical Chemists. Statistical Techniques for Collaborative Tests, Arlington: AOAC. **33–83**.

U.S. EPA.(1991).

Mercury in tissues by cold vapor atomic absorption spectroscopy, Method 2456.U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S.A.

U.S. EPA.(2007).

Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrometry. Method 7473, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S.A.

Zhu L., Lu J., Le X. (1993).

Determination of mercury in environmental and biological samples by cold vapour atomic absorption spectrometry, **Mikrochimica Acta**, **111**, 207–213.

World Health Organization (2003).

Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. World Health Organization, Geneva, Switzerland. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf>

Table 1. Levels used for each factor in the robustness experimental design.

Level	Factors						
	1	2	3	4	5	6	7
Normal (1)	3.1 psi	1 day	50 mg	200°C	650°C	70 s	150 s
Modified (-1)	3.0 psi	0 day	60 mg	190°C	620°C	65 s	140 s

Melendez and Fostier

Table 2. Comparison of the certified concentration and determined concentration of mercury in peach leaves (NIST 1547), apple leaves (NIST 1515), San Joaquin soil (NIST 2709) and a river sediment (GBW-08301); (averages and confidence intervals at 95%).

Sample	Certified Hg concentration, ng g^{-1}	Determined Hg concentration, ng g^{-1}	N	RSD (%)	Recovery (%)
Peach leaves (NIST 1515)	44 ± 4	45.9 ± 0.8	5	1.3	104
Apple leaves (NIST 1547)	31 ± 7	32 ± 1	5	1.5	103
San Joaquin soil (NIST 2709)	1400 ± 80	1450 ± 70	5	3.5	104
River Sediment (GBW-08301)	220 ± 40	225 ± 7	5	2.2	102

Melendez and Fostier

Table 3. Mercury concentration and weight percent of granulometric fractions from two soil and two leaf samples. Hg concentration for sieved (weight mean) and unsieved samples (mean $\pm$ standard deviation).

Sample	Size particle distribution (mm)	Sieved samples			Unsieved samples
		%w/w of the fraction	Hg conc. (ng g ⁻¹)	Weight mean (ng g ⁻¹)	Hg conc. (ng g ⁻¹)
Leaf sample 1	1 – 0.297	1.49	23 $\pm$ 2	28 $\pm$ 2	27.0 $\pm$ 0.4
	0.297 – 0.150	38.72	19.3 $\pm$ 0.8		
	0.150 – 0.075	34.16	25.1 $\pm$ 0.6		
	X < 0.075	25.64	44 $\pm$ 1		
Leaf sample 2	1 – 0,35	2.99	38.2 $\pm$ 0.8	56 $\pm$ 4	54,1 $\pm$ 0.7
	0.35 – 0.297	5.97	42 $\pm$ 1		
	0.297 – 0.150	55.30	42 $\pm$ 1		
	0.150 – 0.075	21.34	59 $\pm$ 2		
	X < 0.075	14.37	115 $\pm$ 3		
Soil sample 1	> 0.297	7.34	55 $\pm$ 2	87 $\pm$ 2	87,4 $\pm$ 0.6
	0.297 – 0.150	31.75	49.3 $\pm$ 0.8		
	0.150 – 0.075	42.02	93.4 $\pm$ 0.1		
	X < 0.075	18.88	150.9 $\pm$ 1		
Soil sample 2	> 0.297	10.82	62 $\pm$ 2	89 $\pm$ 2	89 $\pm$ 2
	0.297 – 0.150	29.45	57.3 $\pm$ 0,9		
	0.150 – 0.075	48.51	97 $\pm$ 1		
	X < 0.075	11.19	159 $\pm$ 0.9		

Melendez and Fostier

Table 4. Mercury concentration in the 0.297-0.150 mm fraction of the samples before and after second grinding (mean $\pm$ standard deviation).

Sample	Before 2 nd grinding		After 2 nd grinding		
	Size particle distribution (mm)	Hg Conc. (ng g ⁻¹)	Size particle distribution (mm)	% w/w of the fraction	Weight mean (ng g ⁻¹)
Leaf sample 1	0.297 – 0.150	19 $\pm$ 0.8	0.297 – 0.150	48.8	19.6 $\pm$ 0.3
			0.150 – 0.075	42.5	
			X < 0.075	8.6	
Leaf sample 2	0.297 – 0.150	42 $\pm$ 1	0.297 – 0.150	40.9	41 $\pm$ 0.8
			0.150 – 0.075	30.4	
			X < 0.075	28.7	
Soil sample 1	0.297 – 0.150	49.3 $\pm$ 0,8	0.297 – 0.150	70.2	50 $\pm$ 1
			0.150 – 0.075	20.5	
			X < 0.075	9.3	
Soil sample 2	0.297 – 0.150	57.3 $\pm$ 0.9	0.297 – 0.150	65.5	56 $\pm$ 1
			0.150 – 0.075	23.4	
			X < 0.075	11.1	

Melendez and Fostier

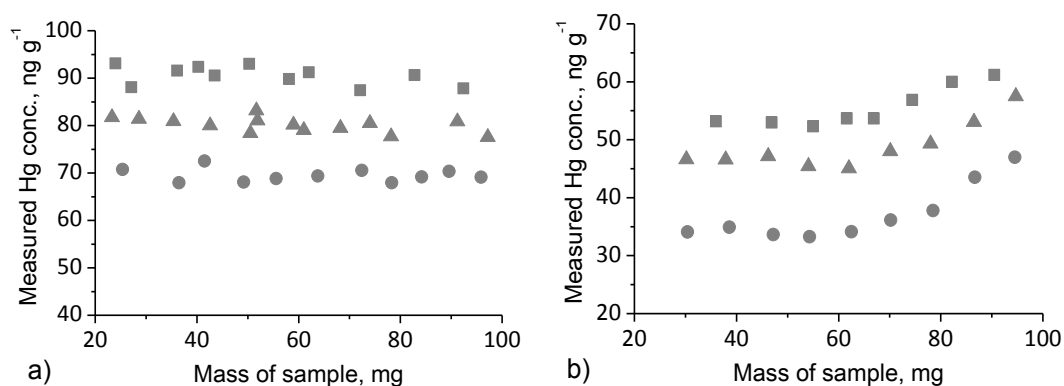


Figure 1. Measurements of mercury concentration as a function of sample mass of: a) three soil samples (■) (▲) (●), and b) CRM of peach leaves NIST 1547 (●), CRM of apple leaves NIST 1515 (▲), a leaf sample (*Theobroma cacao* L.) (■).

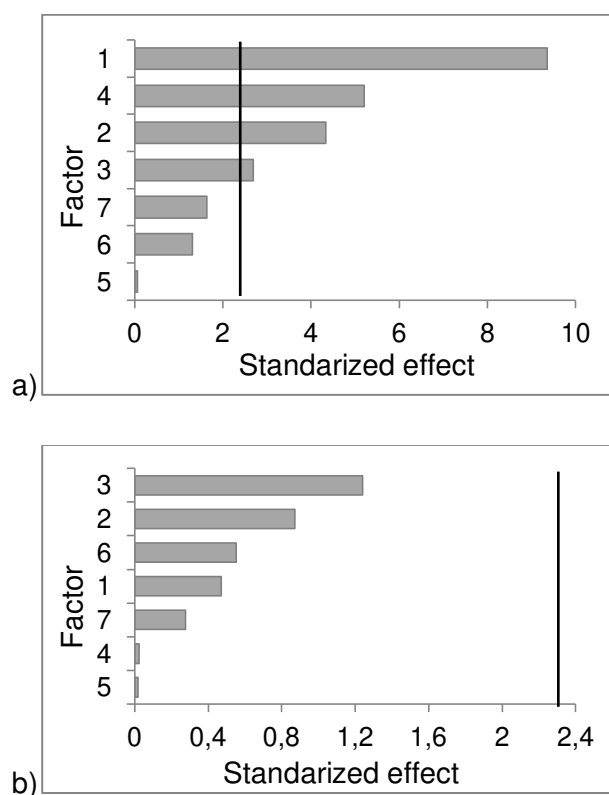


Figure 2. Pareto's charts of robustness test for a) leaf samples and b) soil samples. Factors: 1) Carrier gas pressure, 2) antecedence between decontamination and use of sampleholders, 3) sample mass, 4) drying temperature, 5) calcination temperature, 6) drying time and 7) calcination time.

Soil and biomass mercury emissions during a prescribed fire in the Amazonian rain forest

Jose J. Melendez¹, Anne H. Fostier*¹, João A. Carvalho Jr.², Claudia C. Windmüller³, José C. Santos⁴, Anthony Carpi⁵

¹ Institute of Chemistry, University of Campinas, UNICAMP, P.O.Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil.

² São Paulo State University, UNESP, Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, 12516-410 Guaratinguetá, SP, Brazil.

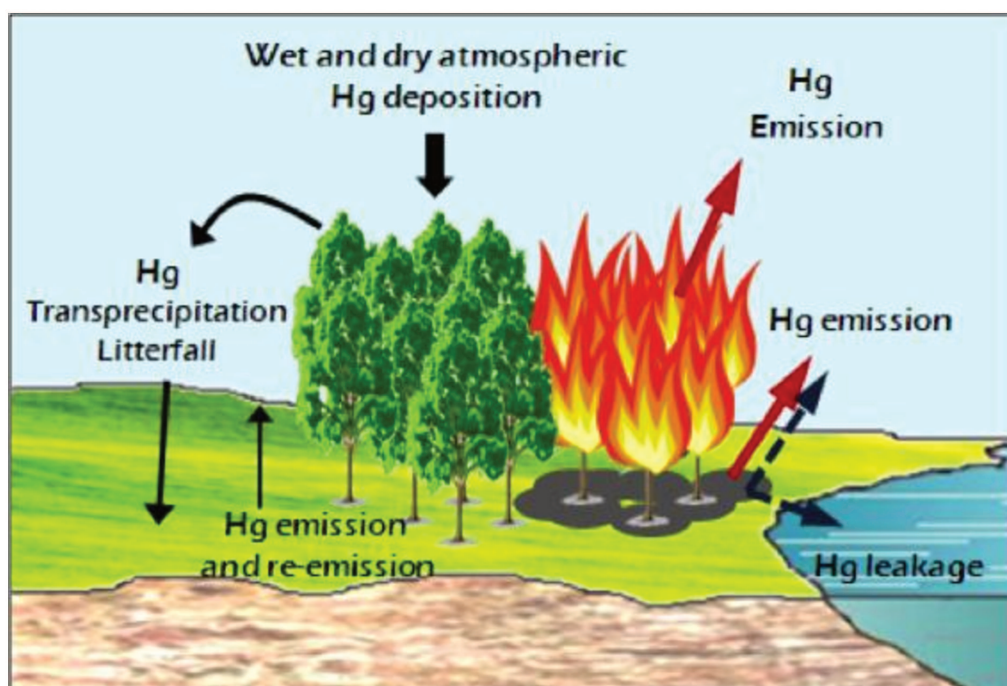
³ Chemistry Department, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

⁴ National Space Research Institute, INPE, Rodovia Presidente Dutra km 40, 12630-000 Cachoeira Paulista, SP, Brazil.

⁵ John Jay College, CUNY, Department of Sciences, 445 W 59th St, New York, NY 10019, USA.

*fostier@iqm.unicamp.br

Abstract Image



Abstract

Mercury stored in forests can be volatilized to the atmosphere during fires. Many factors influence this process such as mercury concentration, vegetation loading and fire severity. We quantified mercury emissions from biomass and soil during a prescribed fire in Brazil using the difference in mercury burden in vegetation and soil before and after burning. Fire severity was assessed by direct soil temperature recording and by Calcium/Carbon concentration ratio in burned soil. Biomass released $1.2 \pm 0.3 \text{ g ha}^{-1}$ of mercury, while litter and leaves account for only 10% of total biomass, they account for 90% of emissions. Soil released $3.4 \pm 1.0 \text{ g ha}^{-1}$ of mercury during the fire, with almost 90% originating from the O-horizon and 10% from the 0-1 cm layer. The percent soil Hg lost showed good correlation ($r^2 = 0.8645$) with the Ca/C ratio in burned soil, indicating that this ratio could be used for soil Hg emission assessment in burned forests. Total mercury emissions during the fire were $4.6 \pm 1.5 \text{ g ha}^{-1}$. In a companion paper, post-burn soil emissions from the plot accounted for $2.30 \text{ g ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ of mercury, representing an additional 50% of the load released during the fire.

Introduction

Forest canopies are effective in trapping atmospheric mercury (Hg) because they present a large adsorption and assimilation surface area for particulate and gaseous mercury.^{1,2} Mercury compounds that accumulate on foliage are then transferred to the soil by foliage wash off (by rainfall) and by litterfall deposition.³ In this manner, forest ecosystems act as Hg sink, limiting the mobility of this element in the environment. During forest fires, mercury can be volatilized and therefore re-emitted to the atmosphere.^{4,5} Some studies have also shown significant mercury

soil emissions after deforestation,^{6,7} including a companion paper in this issue. Gaseous elemental mercury (Hg^0), the main species present in the atmosphere, can be oxidized to Hg(II) , which is rapidly deposited on terrestrial and aquatic surfaces where it can be converted to methylmercury (MeHg), one of the most toxic Hg species that bio-accumulates in aquatic and terrestrial food chain.⁸ Mercury emissions due to biomass burning (MBB) were first included in global mercury budgets by Friedli *et al.* who estimated this source at $675 \pm 240 \text{ Mg yr}^{-1}$. At this level, biomass burning accounts for 8% of all current anthropogenic and natural mercury emissions, yet large uncertainties still remain on this estimative.⁹

Direct Hg emissions from forest fires are due to volatilization of Hg stored in biomass, which is almost entirely emitted to the atmosphere during the burning^{4,10} and to thermal desorption of Hg present in soil.¹¹⁻¹⁴ Soil mercury emission estimates from forest fires used emission factors for mercury (EF) as a function of the total carbon budget⁹, or as a function of the burned surface area.¹⁴ In both cases, EF estimates can be based on two different methodologies: one centered on plume composition, measured at ground level or by aircraft; and the second based on the change in the mercury pool in soils before and after the fire. Knowledge of the mercury partition above and below the forest surface is of critical importance in this second method. Also of critical importance in estimating mercury emissions is knowledge of fire severity (a function of temperature and fire duration) which is related to combustion completeness (the ratio of fuel consumed to total available fuel) and also governs the soil depth at which the temperature increase allows for Hg thermal desorption.

Forest fires in the Amazonian region have already been pointed out as a large source of Hg emission; however, published data differ by one order of magnitude: 6 to 108 Mg yr^{-1} .^{4,9,15,16} These large variations can be due to the differences in methodologies used for emissions

estimates, but they can also be imputed to the lack of data on burn area assessment for small-scales fires and incorrect assumptions about fuel consumption.⁹

The aim of this work was therefore to assess direct Hg emission produced during a prescribed forest fire in the Amazonian region. It is part of a larger project aimed at quantifying the main emission and consumption parameters of Amazonian forest clearing fires. Recent research within the project includes measurements of CO₂, CO and CH₄ emissions in laboratory¹⁷ and in the field,¹⁸ natural forest regeneration,¹⁹ under-story fire propagation,²⁰ and mercury emission.¹⁴

Methodology

Study area.

The study was carried out in the EMBRAPA (Brazilian Agricultural Research Corporation) farm located at 10 1' 43" S, 67 40' 49" W, at 14 km from the city of Rio Branco, Acre, Brazil in Southwest Amazonia. The regional climate is equatorial, hot and humid, type Am in the Köppen classification, with a dry season of approximately four months from June to September.²¹ The average precipitation is between 1600 and 2700 mm per year, the annual average temperature is 24 °C and the average relative humidity is 84%.²² The forest in this region is characterized as Ombrophilous Open Forest. The field site soil, characterized at EMBRAPA, was defined as typic dystrophic Argisoil according to the Brazilian soil taxonomy system.²³

Field site and sampling

A square area of 150 x 150 m² (2.25 ha) of primary forest was selected to conduct the experiment. All vegetation was felled in early July and the site was burned on 29 September 2011

after the vegetation dried. Before cutting the vegetation, a forest inventory was conducted in the central hectare, and wood, bark and leaves samples were collected from the 10 dominant tree species found in this area. Leaves were collected from one to nine trees of each species; 20 leaves/tree were randomly collected at different heights. Wood and bark were collected only from three trees of each species. Litter was also collected in the forest at five points uniformly distributed around the area. Soil sampling was performed in six of the twelve $2 \times 2 \text{ m}^2$ sub-areas initially selected for the biomass consumption study and located on three transects (Figure 1) (for details on the forest inventory and biomass consumption method, see reference 18). Soil samples were collected before and after burning at four levels: 1) the O-horizon (layer of decomposing organic material which lies between litter and mineral soil) after burning this consisted of ash, 2) 0-1 cm, 3) 1-2 cm and 4) 2-5 cm. Sampling was performed by using a stainless steel ring of 10 cm diameter and 5 cm high. Lines were engraved at each centimeter inside the ring, and the base of the ring was sharpened to allow it to easily enter the ground. All soil within the ring up to the defined depth was collected with a stainless spoon, and stored in a double plastic bag.

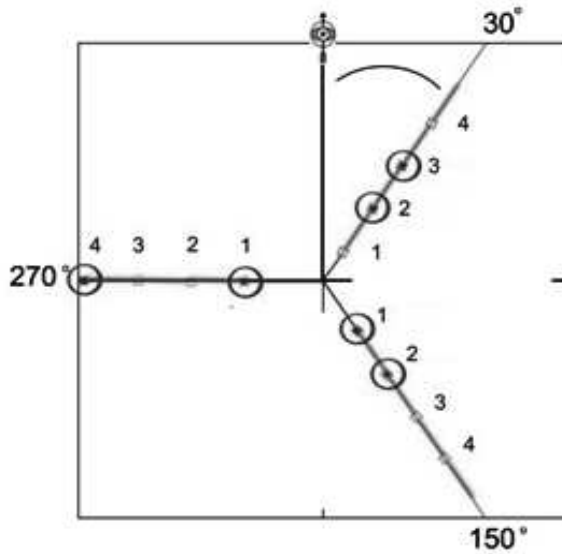


Figure 1. Location of the soil sampling and soil temperature recording points (circles) among the twelve 2x2 m² areas selected for the biomass consumption study in the central 1 ha plot of the 2.25 ha field site (Embrapa farm, Acre, Brazil).

Fire severity assessment

Fire severity can be directly assessed by soil temperature measurement, but the ratio of Calcium to Carbon (Ca/C) in burned material can be used as a surrogate to assess fire severity because C volatilizes at relatively low temperatures (200 to 400 °C)²⁴ while Ca is unlikely to be volatilized (volatilization temperature = 1484 °C), thus the relative increase in the ratio provides a measure of carbon volatilization during the fire, and thus heat intensity.²⁵ In this work, soil temperature profiles were recorded at 9 points: one in each of the six selected 2x2 m² areas, one in the central part of the 1 ha area, and also at about 1 m outside of two randomly selected 2x2 m² areas. At each point, thermocouples were placed horizontally in the ground at three levels: just below the O-horizon (considered as the 0-cm ground level), and at 2 and 5 cm below the ground. Each series of thermocouples was connected to a datalogger (CR10X, CR800 and CR1000,

Cambell Scientific) placed in a plastic bag and buried at a depth of approximately 50 cm, approximately 1.5 m from the sensors. Temperature recordings began at noon (1h30 before the fire was lit) and continued for 12 h. Ca concentration in ash and soil samples was determined by flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AAnalyst 300); C concentration was determined by CHN elemental analyzer (Perkin Elmer 2400).

Total mercury determination and mercury speciation.

Except for bark and wood samples that were dried in an oven at 60°C, all other samples (vegetation and soil) were dried in laminar flux hood at room temperature for 24 h. Total Hg concentrations were determined with a Milestone™ DMA 80 Direct Mercury Analyzer, after method optimization and validation²⁶. Accuracy, checked by analyzing leaves and soil certified reference materials (NIST-SRM-1515, NIST-SRM-1547 and NIST-SRM-2709), showed a recovery of between 103 and 104%; analytical precision was < 2% and <4% for leaf and soil samples, respectively, and was obtained over five repetitions.

Mercury speciation was performed in soil and ash samples by a thermodesorption system coupled to atomic absorption spectrometer (TDAAS) Analitica GBC 932 AA (São Paulo, Brasil) with a deuterium lamp as background corrector²⁷. The TDAAS technique consists of heating the sample in an oven from room temperature to 600 °C at a constant heating rate of 33 °C min⁻¹. The vapors from the sample are carried by a nitrogen gas flow of 200 mL min⁻¹ to the atomic absorption detector. The registers obtained, absorbance unities vs. temperature, are called thermograms. Sample masses up to 3 g were analysed at least in duplicate. Differentiation among Hg⁰ and Hg²⁺ present in the samples was carried out by comparing the thermodesorption profiles with the mercury pattern profiles, as shown in previous studies.¹²

Complementary analyses.

Other parameters were also determined in soil samples. Gravimetric soil moisture was obtained by weight difference after drying fresh soil sub-sample at 110°C for 24 h. Volumetric water content in soil (g cm^{-3}) was then estimated by dividing gravimetric soil moisture by the soil density. Soil density was calculated as the ratio of the dry mass of the sample to its volume. Organic matter content was obtained by the weight difference after combustion at 450°C for 6 h.

Results and discussion

Biomass Hg concentration

Average Hg concentration in tree leaves for the 10 more abundant species in the forest plot was $33 \pm 18 \text{ ng g}^{-1}$ (mean ± 1 standard deviation) (Table 1). Because of the high intra-species variability of Hg concentration, no significant difference between species was observed. Hg concentrations were lower in bark, and in 50% of the bark samples Hg concentration was lower than the limit of quantitation ($\text{LOQ} = 3 \text{ ng g}^{-1}$). Therefore, for this compartment the mean ($6 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$) was calculated assuming an average concentration of 1.5 ng g^{-1} (half of LOQ) with an uncertainty of 50% for samples showing a concentration below the LOQ. In wood, the concentration was lower than the LOQ in all samples and the mean was also considered as the half of LOQ. The highest concentrations of mercury were found in litterfall ($40 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$).

Table 1-Mercury concentration (ng g⁻¹) in vegetation samples collected at the field site (EMBRAPA farm, Acre, Brazil)

Latin name	Hg concentration $\pm$ s.d. (ng g ⁻¹)		
	Leaves	Bark	Wood
<i>Carapa guianensis</i> Aubl.	46 $\pm$ 7 (N=3) ^(a)	<3 ^(b) (N=3)	<3 ^(b) (N=3)
<i>Tetragastris altissima</i> (Aubl.) Swart.	32 $\pm$ 11 (N=9)		<3 ^(b) (N=3)
<i>Theobroma cacao</i> L.		17 $\pm$ 5	<3 ^(b) (N=3)
	26 $\pm$ 14 (N=4)	(N=3)	
<i>Trichilia</i> sp.	54 $\pm$ 38 (N=2)	7 $\pm$ 2 (N=3)	<3 ^(b) (N=3)
<i>Quararibea guianensis</i> Aubl.	31 $\pm$ 5 (N=2)		<3 ^(b) (N=3)
<i>Metrodorea Flavida</i> K. Krause	31 $\pm$ 21 (N=3)	<3 ^(b) (N=3)	<3 ^(b) (N=3)
<i>NI</i> ^(c) (<i>Rutaceae</i>)	55 $\pm$ 25 (N=2)	<3 ^(b) (N=3)	<3 ^(b) (N=3)
<i>Hevea Brasiliensis</i> Muell. Arg.	14 $\pm$ 12 (N=3)	6 $\pm$ 2 (N=3)	<3 ^(b) (N=3)
<i>Alseis</i> sp.	11.59 (N=1)	7 $\pm$ 5 (N=3)	<3 ^(b) (N=3)
<i>Urera</i> sp.	14.40 (N=1)		<3 ^(b) (N=3)
Mean	33 $\pm$ 18	6 $\pm$ 5	< 3 ^(b)
Litterfall		40 $\pm$ 5 (N=5)	

^a N: number of sampled trees

^b Limit of Quantification

In forest ecosystems, the foliage canopy acts as a trap for gaseous and particulate atmospheric mercury with litter fall eventually leading to the storage of this mercury in soils.^{3,28} The leaf efficiency in accumulating mercury depends on many factors such as surface morphology, roughness, stomatal density, surface foliar wax, foliar area and leaf life time.^{29,30} Some of these factors are specific to individual species, but many are also dependent on age, so high intra-species variability can be expected for Hg concentrations when leaves are randomly sampled from each tree, as performed in this study. Average Hg concentrations found in leaves and litter samples were on the same order as those found in most other Amazon areas.^{14,19,31,32} In non-contaminated soils, plants do not absorb significant quantities of mercury from soil, so very low mercury concentrations are expected in wood. Michelazzo *et al.* considered an averaged concentration of 7.5 ng g^{-1} .¹⁴ In deciduous hardwood and coniferous forests from the Northern Hemisphere, various studies have reported concentrations on the order of 1 to 13 ng g^{-1} .³³ On the other hand, mercury present in throughfall can be trapped on the bark, with efficiency depending on properties of the bark, such as roughness and porosity.

Biomass Hg burden.

The Hg burden in vegetation (g ha^{-1}) before burning was calculated by multiplying the dry biomass (Mg ha^{-1}) by Hg concentrations (ng g^{-1}). Biomass loading and consumption values (used for emission calculation as described below) were measured in the 1 ha central area according to Neto *et al.*¹⁸ The total fresh biomass in the test field was 448.6 Mg ha^{-1} (344.4 Mg ha^{-1} for trees with diameter at the breast high DBH > 10 cm, and 104.2 Mg ha^{-1} for the fine biomass) and total dry biomass was 264.4 Mg ha^{-1} with 90% constituted by wood. The Hg burden in vegetation (g ha^{-1}) before burning was $1.5 \pm 0.3 \text{ g ha}^{-1}$ (Table 2). Although the Hg concentration in bark was measured, calculations showed that at the upper extreme of estimates, if it is considered that bark

accounts for 5% of the total vegetation and wood for the remaining 95%, the Hg burden did not change significantly. In two similar studies performed in another part of the Amazon, Michelazzo *et al.* reported dried biomass in the same range (257.6 and 306.2 Mg ha⁻¹), but Hg burdens more than the double (3.7 ± 0.8 and 4.0 ± 0.9 g ha⁻¹).¹⁴ Because wood from trunks and branches account for the main part of the biomass in forests - up to 90%,^{34,35} Hg concentrations in wood can be considered as the main variable that impacts the Hg burden. In their study, Michelazzo *et al.* considered a concentration of 7.5 ng g⁻¹ (actually half of the detection limit).¹⁴ If applying a concentration of 1.5 ng g⁻¹, Hg burdens in their study would be around 40% lower. Roulet *et al.* also calculated a higher Hg stock in Amazonian vegetation (6.39 g ha⁻¹),¹⁶ but for their calculation they estimated a Hg concentration of 17 ng g⁻¹ in wood.

Mercury emission due to biomass burning

A total of 1.2 ± 0.3 g ha⁻¹ was found for MBB (Table 2). For wood, the emission factor was calculated by multiplying the corresponding mercury burden by the combustion completeness (15%). For litter and leaves, it was considered that mercury was completely emitted to the atmosphere. This calculation is justified because fine fuel (DBH<10 cm, fine branches, leaves and litter) has a high combustion completeness (85%), and mercury not emitted remains in ash and would therefore be computed in the soil emission factor. Other works on MBB in the Amazonia considered that wood was responsible for the main part of Hg emission.^{4,14,15,16} Nevertheless, in this work it was found that litter and leaves that account for only 10% of the total biomass respond for about 90% of the MBB while wood consumption was only responsible for a minor part of the emissions.

Table 2. Total biomass, Hg burden and Hg emission calculated at the field site (EMBRAPA farm, Acre, Brazil).

Type of Biomass	Fresh biomass (Mg ha ⁻¹)	Dry biomass (Mg ha ⁻¹)	Hg concentration (ng g ⁻¹)	Hg burden (g ha ⁻¹)	Hg emission (g ha ⁻¹)
Leaves	23.3	13.5	33 ± 18	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2
Litterfall	21.5	16.7	40 ± 5	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Wood	403.7	234.2	1.5 ± 0.8	0.4 ± 0.2	0.06 ± 0.01
Total	448.6	264.4	-	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.3

Soil Hg concentration

Mercury concentration in soil before burning ranged from $84 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$ (mean $\pm$ sd) in the O-horizon to $92 \pm 4 \text{ ng g}^{-1}$ at 2-5 cm and concentrations of the same order were found in the 0-1 and 1-2 cm layers (Table 3). Independent t-tests and 95% confidence intervals did not show significant difference between Hg concentrations from different layers. After burning, in the main part of the plot, the O-horizon was no longer visible. Hg concentration in ash was highly variable, from 4.7 to 25.9 ng g^{-1} , and the mean ($12 \pm 8 \text{ ng g}^{-1}$) was significantly ($p < 0.01$) lower than in O-horizon. In the 0-1 cm, the concentration ($80 \pm 7 \text{ ng g}^{-1}$) was also significantly lower ($p < 0.05$) than the one observed in the same layer before burning. In the 1-2 and 2-5 cm layers, concentrations were of the same order before and after burning.

Table 3. Hg concentration, Hg burden and organic matter content in soil before and after fire at the field site (EMBRAPA farm, Acre, Brazil).

Depth (cm)	Organic matter (%)		Hg conc. (ng g ⁻¹)		Hg burden (g ha ⁻¹)	
	Before fire	After fire	Before fire	After fire	Before fire	After fire
O-Horizon/Ash	19 ± 5	37 ± 5	84 ± 5	12 ± 8	2.8 ± 1.4	0.2 ± 0.1
0-1	10 ± 2	20 ± 8	92 ± 10	80 ± 7	2.9 ± 0.2	2.5 ± 0.2
1-2	6 ± 1	6 ± 2	86 ± 5	83 ± 7	8.6 ± 0.3	8.3 ± 0.4
2-5	5 ± 2	5 ± 1	92 ± 4	89 ± 5	27 ± 1	26 ± 1

Mercury concentrations before burning were of the same order as those reported by Brabo *et al.* for 42 samples of upper soil horizon (0-10 cm) collected in the Acre state, mainly in the surrounding areas of Rio Branco (17 to 128 ng g⁻¹, 77 ± 26 ng g⁻¹).³⁶ No data are available for O-horizon in this region; for other Amazonian forest areas only Roulet *et al.* reported concentrations ranging from 91 to 148 ng g⁻¹¹⁶ and Michelazzo *et al.* a mean of 96.5 ± 16.5 ng g⁻¹.¹⁴ On the other hand, mercury concentrations in superficial soils in the Amazonian region are highly variable (~70 to 300 ng g⁻¹) (SM1).

Data obtained before and after burning clearly show that a loss of Hg occurs in the O-horizon and in the 0-1 cm layer for all the samples, and no loss was observed in deeper layers. Fine sampling of soil, as performed in this experiment is a difficult task because of the thinness of the layers and surface irregularity. In tropical soils, organic matter (OM) quickly degrades because of temperature and moisture and high microbiological activity, and a strong gradient of OM content is expected in superficial soils.³⁷ This parameter was therefore used to verify the ability of the sampling method to separate the different layers. Before burning, OM content

decreased from $20 \pm 5\%$ in the O-horizon to $6 \pm 1\%$ in the 1-2 cm layer (Table 3), and significant differences ($p < 0.05$) were found between O-horizon, 0-1 cm and 1-2 cm layers. After burning, a strong gradient was also observed, *i.e.*, from $37 \pm 5\%$ to $6 \pm 2\%$, in ash and 1-2 cm layer, respectively; significant differences were also observed between ash, the 0-1 cm layer 1 and the 1-2 cm layers. No difference was observed in OM content between the 1-2 and 2-5 cm layers, either before or after the fire. These data clearly show that at least these three first layers were well separated in the sampling.

Soil mercury burden and emissions

Soil Hg emissions for the two first layers were therefore calculated by the difference of Hg burden (MB) in O-horizon and ash, and in the 0-1 cm layer before and after burning (Table 3). The O-horizon was generally thin (< 2 cm) but highly variable from one point to another and difficult to measure; the same was observed for the ash layer. So, for each sampling point, Hg burden was calculated by multiplying the dry weight of the O-horizon (or ash) sampled in the sampling ring by the Hg concentration in the sample. For this layer, MB before and after the fire was $2.8 \pm 1.4 \text{ g ha}^{-1}$ and $0.2 \pm 0.1 \text{ g ha}^{-1}$, respectively. For the 0-1cm layer Hg burden was calculated as $MB = [Hg] * d * z$ where d is the mean density of the layer and z the thickness of the layer. At each sampling point, the density was calculated by dividing the dry weight of the sample by the volume of the sample. For the 0-1 cm layer, mean density was significantly lower ($p < 0.05$) after the fire ($0.27 \pm 0.14 \text{ g cm}^{-3}$) than before the fire ($0.37 \pm 0.07 \text{ g cm}^{-3}$) and mean MB was $2.9 \pm 0.2 \text{ g ha}^{-1}$ and $2.5 \pm 0.2 \text{ g ha}^{-1}$ before and after the fire, respectively. In the 1-2 cm layer, density was higher and not statistically different before ($1.06 \pm 0.29 \text{ g cm}^{-3}$) and after ($0.98 \pm 0.21 \text{ g cm}^{-3}$) the fire. The total soil mercury emission during the fire, was then $3.4 \pm 1.0 \text{ g ha}^{-1}$, with almost 90% originating from the O-horizon and only 10% from the 0-1 cm layer.

Hg thermal desorption and fire severity

In general, thermal desorption of mercury from soils is strongly dependent on fire severity, Hg speciation and bonding type.¹² The analysis of the soil samples using the TDAAS system (Figure 2) showed mercury release at temperatures higher than 250 °C, which means Hg(II) was the main species present in the soil samples. The system uses a continuous deuterium background correction to reduce interferences mainly coming from OM combustion. Nevertheless in all thermograms, background correction was effective only up to 400 °C. These data suggest that, at least at the sampling places, the fire temperature in the soil horizons probably stayed below 450 °C, as the complete combustion of fuel only occurs at temperature > 450-500 °C.³⁸ This hypothesis was confirmed as maximum temperatures recorded at superficial soil were around 350 °C (Figure 3). These temperatures are in accordance with those reported for forest fires, which are typically in the 200-300 °C³⁹ but can reach 850 °C at the soil-litter interface, depending on fire severity.⁴⁰ A higher concentration of OM in ash ($37 \pm 5\%$) compared to the O-horizon ($20 \pm 5\%$) can be related to the unburned residues (including charcoal) that are often observed in relatively low temperature fires, such as prescribed fires.⁴¹

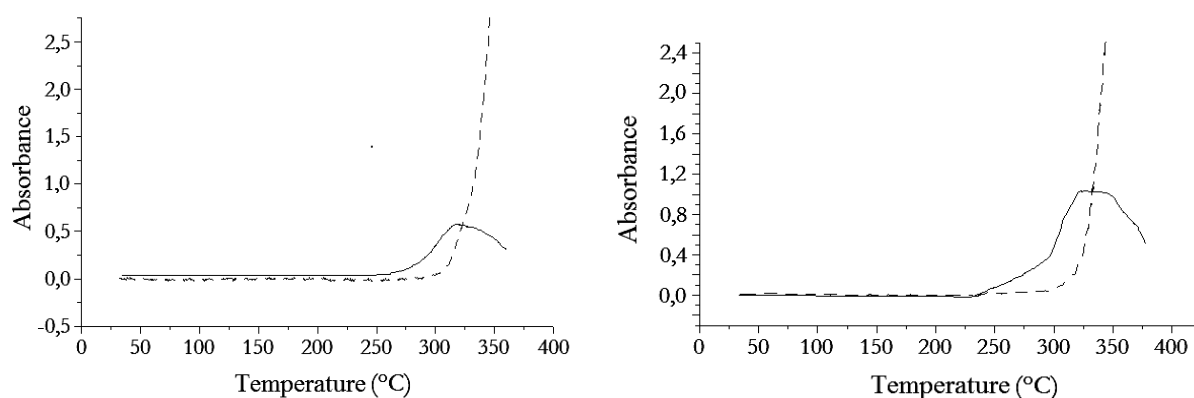


Figure 2. Representative thermograms of soil samples; (—) Hg signal, (----) background signal.

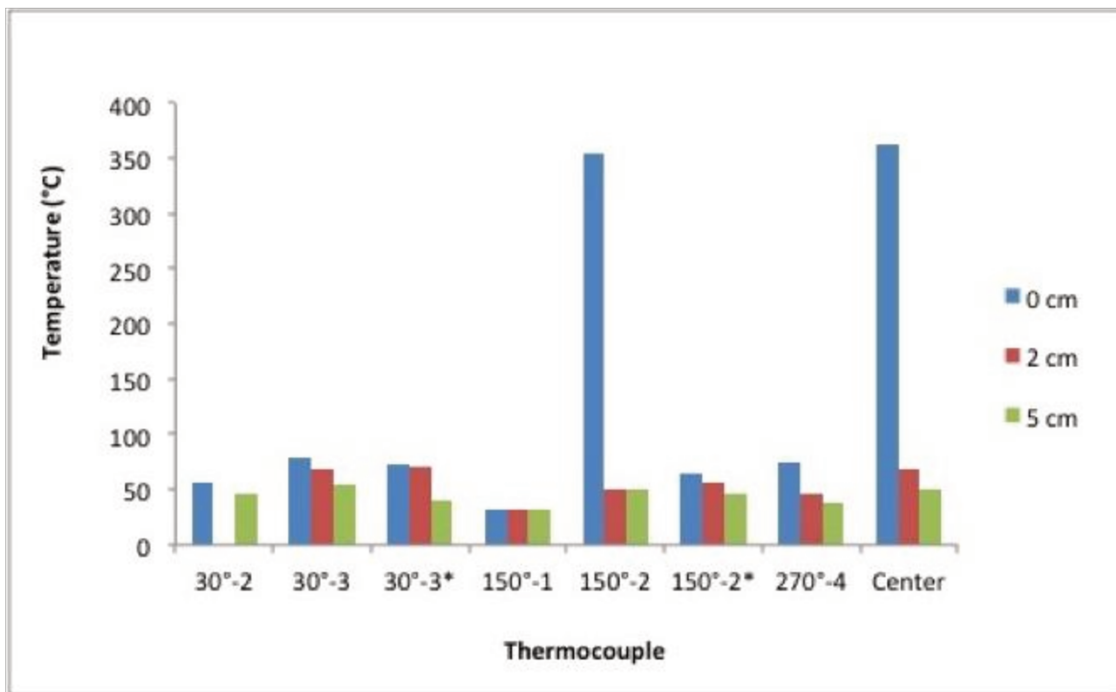


Figure 3. Maximum temperature recorded at eight transect points at 0, 2 and 5 cm depth, during a 12 h period beginning 1.5 h before fire was lit. * Thermocouples placed ~1 m out of the corresponding 2x2 m² sampling area.

Temperature profiles also show that temperature quickly decreased with depth. The highest temperature recorded at 5 cm was around 50 °C, which is in agreement with the fact that no Hg emission was observed for the deeper layers. According to Debano *et al.* temperatures rarely exceed 150 °C at 5 cm, in mineral soil.⁴⁰ Heat transfer into the soil profile are dependent on soil characteristics like organic matter content, water content and soil texture; and soil heating generally decreases rapidly with soil depth in dry soil because it is a poor conductor of heat.⁴¹ Due to the cutting of the vegetation 2 months before and the dryness of the season, the superficial soil samples were dry to the touch, and estimates of volumetric water content in soil were in the

order of 0.2 g cm^{-3} , which correspond to very dry soil.⁴² The large spatial variability and differences in maximum temperature duration observed in temperature profiles (SM2), clearly reflected the high heterogeneity of fire intensity commonly observed in forest fires. Although the high variation of mercury in ash (4.7 to 25.9 ng g^{-1}) can be due to differences in the initial mercury concentration in the fuel, it is also likely related to the difference in combustion efficiency from one place to another. This set of data indicates that the fire can be classified as moderate intensity and that over this condition, temperatures were enough to provide Hg(II) release only from the O-horizon and superficial soil (up to 1 cm). Although measurement of soil temperature provided some indication of fire severity, it was not possible to establish any correlation between soil Hg loss and this parameter. Nevertheless, plotting the percentage of soil Hg lost against the Ca/C ratio in burned material (ash and $0\text{-}1 \text{ cm}$ soil), a good correlation ($r^2 = 0.8645$) was found for the fire severity conditions (Figure 4). These data show that Ca/C ratio could likely be used to estimate Hg loss in burned soils. Nevertheless, more studies are needed in order to verify if an accurate mathematical model can be built.

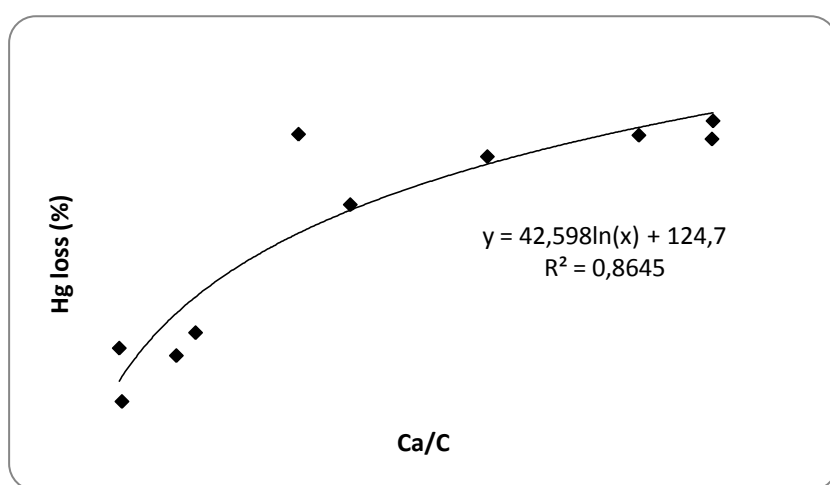


Figure 4. Soil Hg loss as a function of Ca/C ratio in burned soil in superficial soil (ash and $0\text{-}1 \text{ cm}$) at the field site (EMBRAPA farm, Acre, Brazil).

In this experiment, it was calculated that the thermal emission of mercury due to forest fire (so called “direct emission”) totaled $4.6 \pm 1.5 \text{ g ha}^{-1}$, with the main component (>70%) originating from the superficial soil (up to 1 cm), while biomass contribution account for less than 30% of the emissions. Studies performed in boreal and temperate forests showed that, in these ecosystems, the main pool (>90%) of mercury resides in organic soil and they suggest that the above-ground mercury fraction is small and can be neglected⁹. In a similar burn experiment also performed in Amazonia, Michelazzo *et al.* reported an emission factor of 3.5 g ha^{-1} (with a 50% uncertainty).¹⁴ For temperate and boreal forests direct mercury emissions range from 0.36 to 5.1 g ha^{-1} .¹³

Deforestation also affects the atmospheric pool of mercury by increasing the release of the metal from soils after forest fires. In a companion paper, Carpi *et al.* found that post-fire soil loss may account for an additional 2 g ha^{-1} of mercury emissions from the site we examined in the first year alone. Further, this research suggests that total post-fire soil emissions may come to exceed releases of the metal during the fire itself.⁴³ Further research is warranted to examine these important endpoints.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the São Paulo Research Foundation (FAPESP), Brazil (projects 2008/04490-4 and 2010/19040-4) for financial support and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for graduate scholarship. The authors also thank the EMBRAPA-Rio Branco where the Field experiment was performed. The burn was conducted under authorization of Ministério Público Federal (2009.030.00.001438-4).

References

- (1) Frescholtz, T.; Gustin, M.; Schorran, D.; Fernandez, G. Assessing the source of mercury in foliar tissue of quaking aspen. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22 (9), 2114-2119.
- (2) Fay, L., Gustin, M. Assessing the influence of different atmospheric and soil mercury concentrations on foliar mercury concentrations in a controlled environment. *Water Air Soil Poll.* **2007**, 181 (1-4), 373-384.
- (3) Rea A., Lindberg S., Scherbatskoy T., Keeler G. Mercury accumulation in foliage over time in two Northern Mixed Hardwood forests. *Water Air Soil Poll.* **2002**, 133, 49-67.
- (4) Veiga, M.; Meech, J.; Onante, N. Mercury pollution from deforestation. *Nature* **1994**, 368, 816-817.
- (5) Friedli, H.; Radke, L.; Lu, J. Mercury in smoke from biomass fires. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28 (17), 3223-3226.
- (6) Magarelli, G. and Fostier, A.H. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. *Atmos. Environ.*, **2005**, 39, 7518-7528.
- (7) Almeida, M.; Lacerda, L.; Bastos, W.; Herrmann, J. Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rodonia, Western Amazon, Brazil. *Environ. Pollut.* **2005**, 137(2), 179-186.
- (8) Lin C., Pehkonen S. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 2067–2079.
- (9) Friedli, H.R.; Arellano, A.F.; Cinnirella, S.; Pirrone, N. Initial estimates of mercury emissions to the atmosphere from global biomass burning. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (10), 3507-3513.

- (10) Friedli, H.; Radke, L.; Lu, J.; Banic, C.; Leaitch, W.; MacPherson, J. Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 253-267.
- (11) Harden, J.; Neff, J.; Sandberg, D.V.; Turetsky, M.R.; Ottmar, R.; Gleixner, G.; Fries, T.L.; Manies, K.L. Chemistry of burning the forest during the FROSTFIRE experimental burn interior Alaska. *Global Biogeochem. Cy.* **2004**, 18, 1-13.
- (12) Valle C., Santana G., Augusti R., Egreja F., Windmöller C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon. Brazil. *Chemosphere* **2005**, 58: 779-792.
- (13) Engle, A.; Gustin, M.; Johson, D.; Murphy, J.; Miller, W.; Walker, R.; Wright, J.; Markee, M. Mercury distribution in two Sierran forest and one desert sagebrush steppe ecosystems and the effects of fire. *Sci. Total Environ.*, **2006**, 367, 222-233.
- (14) Michelazzo, P.; Fostier, A.H.; Magarelli, G.; Santos, J.; Carvalho, J.A. Mercury emissions from forest burning in southern Amazon. *Geophys. Res. Lett.* **2010**, 37, L09809, doi:10.1029/2009GL042220.
- (15) Lacerda L.D. Amazon mercury emissions. *Nature* **1995**, 374, 20-21.
- (16) Roulet, M.; Lucotte, M.; Farella, N.; Serique, G.; Coelho, H.; Sousa Passos, C.J.; Jesus da Silva, E.; Scavone de Andrade, P.; Mergler, D.; Guimarães, J. R. D.; Amorim, M. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air Soil Poll.* **1999**, 112, 297-313.
- (17) Neto, T.G.; Carvalho, J.A.; Cortez, E.V.; Azevedo, R.G.; Oliveira, R.A.; Fidalgo, W.R.; Santos, J.C. Laboratory evaluation of Amazon forest biomass burning emissions. *Atmos. Environ.* **2011**, 45, 7455-7461.

- (18) Neto, T.G.S., Carvalho, J.A., Veras, C.A.G., Alvarado, E.C., Gielow, R., Lincoln, E.N., Christian, T.J., Yokelson R.J., Santos J.C. Biomass consumption and CO₂, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 438–446.
- (19) d'Oliveira, M.V.N., Alvarado, E.C., Santos, J.C., Carvalho, J. Forest natural regeneration and biomass production after slash and burn in a seasonally dry forest in the Southern Brazilian Amazon. *Forest Ecol. and Manag.* **2011**, 261(9), 1490-1498.
- (20) Carvalho, J.A., Veras, C.A.G., Alvarado, E.C., Sandberg, D.V., Leite, S.J., Gielow, R., Rabelo, E.R.C., Santos, J.C. Under-story fire propagation and tree mortality on adjacent areas to an Amazonian deforestation fire. *Int. J. Wildland Fire* **2010**, 19(6), 795–799.
- (21) Mesquita, C.C., 1996. The Climate of the State of Acre (in Portuguese). Rio Branco: SECTMA **1996**, 57.
- (22) Acre, Governo do Estado do Acre. <http://www.seiam.ac.gov.br>.
- (23) SiBCS (Sistema Brasileiro de Classificação de Solos). 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 306 p., **2006**.
- (24) Hosking JS. The ignitions at low temperatures of the organic matter in soils. *J. Agric. Sci.* **1938**, 28, 393–400.
- (25) Raison RJ, Khanna PK, Woods PV. Mechanisms of element transfer to the atmosphere during vegetation fires. *Can. J. Forest Res.* **1985**, 15, 132–40.
- (26) Melendez, J.J and Fostier, A.H. Assessment of Direct Mercury Analyzer® to quantify mercury in soils and leaf samples. *Geostand. Geoanal. Res.* 2013, Submitted paper.
- (27) Rezende, P.; Moura, P.; Durão Jr, W.; Nascentes, C.; Windmüller C.; Costa L. Arsenic and mercury mobility in Brazilian sediments from the São Francisco river basin. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22 (5), 910-918.

- (28) Ericksen, J.; Gustin, M.; Schorran, D.; Johnson, D.; Lindberg, S.; Coleman, J. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 1613-1622.
- (29) Obrist, D.; Jhonson, D.; Edmons, R. Effects of vegetation type on mercury concentrations and pools in two adjacent coniferous and deciduous forests. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2012**, 175, 68-77.
- (30) Teixeira, D.C.; Montezuma, R.C.; Oliveira R.R. Silva-Filho E.V. Litterfall mercury deposition in Atlantic forest ecosystem from SE – Brazil. *Environ. Pollut.* **2012**, 164, 11-15.
- (31) Mélières, M.; Pourchet, M.; Charles-Dominique, P.; Gaucher P. Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. *Sci. Total Environ.* **2003**, 311, 261-267.
- (32) Silva, G.S.; Bisinoti, M.C.; Fadini, P.S.; Magarelli, G.; Jardim, W.F.; Fostier., A.H. Major aspects of the mercury cycle in the Negro river basin, Amazon. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 1127-1134.
- (33) Grigal D. Mercury sequestration in forest and peatlands: A review. *J. Environ. Qual.* **2003**, 32, 393-405.
- (34) Seiler, W.; Crutzen, P. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climatic Change* **1980**, 2(3) , 207-247.
- (35) Carvalho, J.A.; Higuchi, N.; Araújo, T.M.; Santos, J.C. Combustion completeness in a rainforest clearing experiment in Manaus, Brazil. *J. Geophys. Res.* **1998**, 13, 195-199.
- (36) Brabo, E.S.; Angelica, R.S.; Silva, A.P.; Faial, K.R.; Mascarenhas, A.F.; Santos, E.C.; Jesus, I.M.; Loureiro, E.C. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon. *Water Air Soil Poll.* **2003**, 147, 61-77.
- (37) Six, J.; Feller, C.; Denef, K.; Ogle, S.M.; De Moraes J.C.; Albrecht, A. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils - Effects of no-tillage. *Agronomie.* **2002**, 22(7-8), 755-775.

- (38) Arocena, J.; Opio, C. Prescribed fire-induced changes in properties of sub-boreal forest soils. *Geoderma* **2003**, 113 (1-2), 1-16.
- (39) Rundel, P.W. Impact of fire on nutrient cycles in Mediterranean-type ecosystems with reference to chaparral. In: Kruger, F.J., Mitchell, D.T., Jarvis, J.U.M. (Eds.), *Mediterranean-Type Ecosystems: The Role of Nutrients*. Springer-Verlag, New York, USA, 1983, 192–2207.
- (40) DeBano L. The role of fire and soil heating on water repellency in wildland environments: a review. *J. Hydrol.* **2000**, 231, 195-206.
- (41) Mataix-Solera, J.; Cerdà, A.; Arcenegui, V.; Jordán, A.; Zavala, L.M. Fire effects on soil aggregation: A review. *Earth-Sci. Rev.* **2011**, 109, 44-60.
- (42) Hodnett, M.; Pimentel Da Silva, L.; Da Rocha, H.; Cruz Senna, R. Seasonal soil water storage changes beneath central Amazonian rainforest and pasture. *J. Hydrol.* **1995**, 170(1-4), 233-254.
- (43) Carpi, A., Fostier, A.H., Orta, O.R., Gittings M. Mercury emissions from soil following forest loss in the United States and Brazil. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, submitted paper.