



FRANCIELLE ROBERTA DIAS DE LIMA

**MERCÚRIO EM SOLOS: DETERMINAÇÃO DE VALORES DE
PREVENÇÃO PARA O ESTADO DE MINAS GERAIS E
AVALIAÇÃO DE EXTRATORES PARA FITODISPONIBILIDADE**

**LAVRAS – MG
2017**

FRANCIELLE ROBERTA DIAS DE LIMA

**MERCÚRIO EM SOLOS: DETERMINAÇÃO DE VALORES DE PREVENÇÃO PARA
O ESTADO DE MINAS GERAIS E AVALIAÇÃO DE EXTRATORES PARA
FITODISPONIBILIDADE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques
Orientador

**LAVRAS – MG
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Lima, Francielle Roberta Dias de.

Mercúrio em solos: determinação de valores de prevenção para o Estado de Minas Gerais e avaliação de extratores para fitodisponibilidade / Francielle Roberta Dias de Lima. - 2017.
88 p.

Orientador(a): João José Granate de Sá e Melo Marques.
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.
Bibliografia.

1. mercúrio. 2. fitotoxidez. 3. Valores orientadores. I. Marques, João José Granate de Sá e Melo. II. Título.

FRANCIELLE ROBERTA DIAS DE LIMA

**MERCÚRIO EM SOLOS: DETERMINAÇÃO DE VALORES DE PREVENÇÃO PARA
O ESTADO DE MINAS GERAIS E AVALIAÇÃO DE EXTRATORES PARA
FITODISPONIBILIDADE**

**MERCURY IN SOILS: DETERMINATION OF PREVENTION VALUES FOR THE
STATE OF MINAS GERAIS AND EVALUATION OF EXTRACTORS FOR
PHYTOAVAILABILITY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 14 de setembro de 2017.

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme UFLA
Prof. Dra. Mari Lúcia Campos UDESC

Prof. Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques
Orientador

**LAVRAS – MG
2017**

*À minha mãe Maria Inês por ser o meu maior exemplo de vida,
Ao meu irmão Fábio.
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me concede forças todos os dias para lutar por meus objetivos;

A minha mãe Maria Inês, a qual lutou pela boa formação dos filhos, sempre incentivando e dando apoio incondicional;

A meu namorado Magnum Alves, por todo incentivo, amor e companheirismo;

Ao Prof. João José Marques, pela orientação, ensinamentos e paciência;

Ao Prof. Luiz Roberto (Bebeto) por todo o apoio e incentivo;

À coordenação do curso, pelo respeito aos alunos;

À CAPES, CNPq e Fapemig pelo auxílio financeiro;

Ao amigo Gabriel, pela atenção, paciência e disposição em ajudar em todos os momentos;

A todos os funcionários do Departamento de Ciência do Solo da UFLA pela convivência, amizade e paciência sempre que incomodados, em especial, Geila, João Gualberto e Livia;

Aos amigos da equipe de trabalho, Geraldo, Matheus, Rayner, Polyana e Jade por toda a ajuda e comprometimento;

À amiga Aline Oliveira, pelo companheirismo e ajuda nas análises no Laboratório de Microbiologia do Solo (DCS - UFLA);

À Kamila Dázio, pelo suporte e orientação no Laboratório de Fisiologia Vegetal, Departamento de Biologia;

Aos amigos Diego, Ellen, Emerson, Carolline, Sara, Yasmmin, Ediu, Bruna, Ana Paula, Rimena, Soraya, Cyntia, Raul, Everton, Fábio Bispo, Zélio, Samara, Josimar, Yara, Sarah, Daira, Fábio, Eliane, Caio e Vanessa pela amizade e momentos de descontração;

A todos os professores do DCS, pelos conhecimentos adquiridos durante o curso. Tenho orgulho de ser DCS - UFLA!

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O Hg é um elemento-traço potencialmente tóxico, encontrado na natureza nos estados de oxidação Hg^{2+} , Hg^+ e Hg^0 . A toxicidade aos seres vivos é preocupante devido a sua capacidade de biomagnificação e ocasionar riscos à saúde humana. Diante do exposto, é importante conhecer os teores e os efeitos do Hg no ambiente. Para tanto, os órgãos ambientais utilizam valores orientadores, como o valor de prevenção (VP). O principal objetivo deste estudo foi investigar a toxidez do Hg em solos, por meio da derivação de valores limites desse metal para fins de proposição de VPs para o Estado de Minas Gerais, tendo sido realizada, adicionalmente, uma seleção do extrator para Hg no solo que melhor se correlaciona com os teores de Hg encontrados na parte aérea das plantas. O experimento foi realizado em casa de vegetação seguindo as normatizações ISO 11.269-2 e OECD-208. As espécies utilizadas foram *Avena sativa* (aveia) e *Phaseolus vulgaris* (feijão), cultivadas em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), contaminados com HgCl_2 , nas seguintes concentrações: 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg de Hg kg^{-1} de solo seco. Os dados referentes às variáveis biológicas que decresceram com o aumento da dose de Hg foram submetidos a modelos de regressão não lineares para determinação dos valores de EC10 (concentração efetiva que reduziu em 10 % a variável avaliada). Optou-se pela adição de valores EC10 das espécies *Eisenia andrei* e *Pontoscolex corethrurus* expostas ao Hg em Cambissolo Háplico Tb distrófico (CXbd). A partir dos valores de EC10 foi realizada a derivação do HC5 (concentração deletéria a 5% das variáveis avaliadas). Através da soma do valor de HC5 com o valor de referência de qualidade (VRQ) obteve-se o VP. Os extratores químicos utilizados foram USEPA 3051A, Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e água. Os extratores químicos foram correlacionados com os teores presentes nos tecidos da parte aérea das plantas, usando-se correlação de Pearson. O VP para Hg estimado para as espécies de aveia, feijão, *Eisenia andrei* e *Pontoscolex corethrurus* foi 0,98 mg kg^{-1} . O VP para o Hg na classe de solo LVAd apresentou um valor mais restritivo (3,2 mg kg^{-1}), devido a suas características que propiciam menor retenção do Hg. Para o LVdf, o maior valor de VP encontrado (6,07 mg kg^{-1}) foi atribuído ao seu caráter mais argiloso, sua riqueza em ferro, maior teor de matéria orgânica e mais elevada de capacidade de troca de cátions. Os resultados encontrados são muito contrastantes com a atual legislação brasileira. Sugere-se o valor de 0,98 mg kg^{-1} como o preventivo para Hg em solos do Estado de Minas Gerais. O procedimento de extração que resultou em melhor correlação do teor de Hg no solo com o absorvido pelas espécies de plantas foi o USEPA 3051A ($r = 0,75$), apesar de não ser considerado usualmente um procedimento que indique teores fitodisponíveis. É importante o desenvolvimento de mais estudos com relação ao Hg no sistema solo-planta-atmosfera, para a garantia do melhor entendimento de sua toxicidade e mobilidade.

Palavras-chave: cloreto mercúrico; fitotoxidez; valores orientadores.

ABSTRACT

The Hg is a trace element and it is potentially toxic. It is found in nature in different valence states as Hg^{2+} , Hg^+ e Hg^0 and it can form organic and inorganic compounds. Hg toxicity to human beings is very concerning due to the biomagnification and so, it is of high interest to know the contents and effects of Hg in environment. For that, environmental agencies use threshold values like the prevention value (VPs) for some chemical elements. This study aimed to investigate the toxicity of Hg in soils, from the determination of the prevention value for Minas Gerais State, and a selection of an extractor that better relates with Hg contents in the aerial part of the plants was performed. The experiment was performed in a greenhouse, following the guidelines from ISO 11.269-2 e OECD-208. The species studied were *Avena sativa* (oat) and *Phaseolus vulgaris* (bean), grown in dystrophic Red Yellow Latosol (LVAd) and dystroferric Red Latosol (LVdf), contaminated with HgCl_2 at the following concentrations: 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 and 80,0 mgkg^{-1} of dry soils. Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA and water were the chemical extractors used to measure the metal phytoavailability. The data referring to the biological variables that decreased with increasing Hg dose were analyzed non-linear regression models to determine the EC10 (effective concentration that reduced by 10% variable). From the calculated EC10 values, the HC5 values were derived (concentration deleterious to 5% of the evaluated variables). HC5 value was added to the Hg quality reference value, already determined, and the VP was obtained. The chemical extractors were related to the contents in the tissues of aerial parts of the plants, using Pearson correlation. The VP for Hg estimated for the species of oats, beans, *Eisenia andrei* and *Pontoscolex corethrurus* was 0.98 mg kg^{-1} . The VP for Hg in the soil LVAd was more restrictive (3,17 mg kg^{-1}) due to the soil characteristic that allows low Hg retention. For LVdf, the VP was 6,07 mg kg^{-1} , due to its clay content, character dystroferric, high contents of organic matter and high cation exchange capacity. The results are very different from the current Brazilian legislation. The value of 0.98 mg kg^{-1} is suggested as the preventive for Hg in soils of the State of Minas Gerais. Even being not considered an extractor for phytoavailable contents, the extractor which best correlates with Hg in soil and the absorbed from plants species was USEPA 3051A ($r = 0,75$). It is important to develop further studies on Hg in the soil-plant-atmosphere system in order to ensure a better understanding of its toxicity and mobility.

Keywords: mercuric chloride, phytoavailability, prevention values

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emergência e índice de velocidade de emergência (IVE) de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	43
Figura 2 - Altura e diâmetro do coleto de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	44
Figura 3 - Número de folhas de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	45
Figura 4 - Matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR) de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	46
Figura 5 - Índice SPAD de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	47
Figura 6 - Taxa fotossintética líquida e concentração interna de CO ₂ de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	49
Figura 7 - Condutância estomática e taxa transpiratória de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	50
Figura 8 - Respiração basal do solo (C-CO ₂) e carbono da biomassa microbiana (CBM) no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg, após o cultivo de aveia e feijão.	53
Figura 9 - Quociente metabólico (qCO ₂) no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg, após o cultivo de aveia e feijão.	54
Figura 10 - Teores de Hg no LVAd e LVdf após o cultivo de aveia e feijão com doses crescentes de Hg.	57
Figura 11 - Teores e acúmulo de Hg em plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	58
Figura 12 - Fitotoxicidade do Hg em plantas de feijão cultivadas no LVAd (A) e LVdf (B) com a dose de 80 mg kg ⁻¹ de Hg.	60
Figura 13 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir dos valores de EC10 determinados para o LVAd.	63
Figura 14 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir dos valores de EC10 determinados para o LVdf.	64
Figura 15 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir dos valores de EC10 determinados para o LVAd e LVdf.	64
Figura 16 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir de EC10 de massa seca da parte aérea e reprodução de organismos do solo para os solos: LVAd, LVdf e CXbd.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores orientadores para Hg (mg kg ⁻¹) para o Brasil e especificamente para os Estados de Minas Gerais e São Paulo.	22
Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do LVAd e LVdf utilizados neste estudo.	36
Tabela 3 - Resultados dos EC10 (concentração efetiva que reduz em 10% os efeitos das variáveis analisadas) gerados a partir de testes fitotoxicológicos em plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.	61
Tabela 4 - Valores de HC5 (concentração de Hg perigosa para 5% das variáveis das espécies avaliadas) calculados a partir de diversos EC10, bem como os VPs do LVAd, LVdf e CXbd.	66
Tabela 5 - Limites de detecção do método para Hg e porcentagem de recuperação dos padrões de referência para Hg, pelo método de extração USEPA 3051A.	76
Tabela 6 - Teores obtidos pelo método USEPA 3051A e disponíveis (Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e Água) de Hg em LVdf e LVAd contaminados com Hg, após cultivo de feijão e aveia.	78
Tabela 7 - Teores médios (n = 4) de Hg em LVAd e LVdf contaminados com Hg, após cultivo de feijão e aveia, resultado da análise de variância (ANOVA) entre as classes de solo utilizadas em cada cultivo. Teores extraídos pelo método USEPA 3051A.	80
Tabela 8 - Valores médios ± desvio padrão (n = 4) da matéria seca da parte aérea de feijão e aveia cultivados em LVdf e LVAd contaminados por Hg, resultado da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey (P<0,05).	81
Tabela 9 - Teores médios ± desvio padrão (n = 4) de Hg na parte aérea de feijão e aveia cultivados em LVdf e LVAd contaminados por Hg, resultado da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey (P<0,05). Teores extraídos pelo método USEPA 3051A.	82
Tabela 10 - Acúmulo ± desvio padrão (n = 4) de Hg na parte aérea de feijão e aveia cultivados em LVdf e LVAd contaminados por Hg, resultado da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey (P<0,05).	82
Tabela 11 - Coeficientes de correlação de Pearson entre teores de Hg nas classes de solo (LVdf e LVAd) por diferentes extratores com os teores de Hg na parte aérea das plantas, aveia e feijão.	84

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL	11
1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Mercúrio	12
2.1.1	Risco à saúde humana por mercúrio	14
2.1.2	Mercúrio no solo	15
2.1.3	Mercúrio e a microbiota do solo	16
2.1.4	Mercúrio em espécies vegetais e fitotoxicidade	19
2.2	Valores Orientadores	20
2.2.1	Determinação dos valores para prevenção da qualidade do solo	22
2.3	Quantificação do mercúrio	24
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
	REFERÊNCIAS	25
	CAPÍTULO 2 INVESTIGAÇÃO SOBRE NÍVEIS DE PREVENÇÃO PARA MERCÚRIO EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS	32
1	INTRODUÇÃO	33
2	MATERIAL E MÉTODOS	34
2.1	Condução do experimento	34
2.2	Avaliação das variáveis biológicas	37
2.3	Quantificação do mercúrio	38
2.4	Análises estatísticas	39
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1	Avaliação das variáveis biológicas	40
3.2	Determinação do ECx	60
3.2	Derminação do HC5 e do valor de prevenção	62
4	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	67
	CAPÍTULO 3 AVALIAÇÃO DE EXTRATORES PARA FITODISPONIBILIDADE DE MERCÚRIO EM LATOSSOLOS	67
1	INTRODUÇÃO	73
2	MATERIAL E MÉTODOS	74
3	RESULTADO E DISCUSSÃO	76
4	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	85

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e de águas subterrâneas por poluentes cria riscos à manutenção da segurança do solo (McBRATNEY; FIELD; KOCH, 2014), bem como à vida dos seres humanos. O Hg é um destes poluentes, sendo um elemento natural, presente em todo o meio ambiente e reconhecido como um contaminante global, por sofrer transporte de longo alcance na atmosfera, seja persistindo no meio ambiente, seja se acumulando na rede alimentar, apresentando graves efeitos negativos sobre a saúde do ecossistema (SELIN, 2009). Por isso, políticas ambientais são desenvolvidas no sentido de regular os teores de poluentes no ambiente. Estas podem ser mais bem estabelecidas a partir de valores orientadores, como é descrito na Resolução CONAMA 420/09 que dispõe sobre os “Critérios e Valores Orientadores de Qualidade do Solo e Gerenciamento de Áreas Contaminadas”. Tais valores são cruciais para o gerenciamento de áreas contaminadas, considerando-se a necessidade de prevenção da contaminação do solo e visando à manutenção da sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas subterrâneas. Os valores orientadores de qualidade são divididos em três classes: valor de referência de qualidade ou *background* (VRQ), valor de prevenção (VP) e valor de intervenção (VI).

A determinação de valores orientadores para solos é incipiente no Brasil, mesmo com os diversos problemas oriundos de áreas contaminadas, sendo bem estabelecida em países como Alemanha, Argentina, Austrália, Estados Unidos, França, Itália, México e principalmente Holanda, que desenvolveram respeitáveis políticas ambientais para proteção do solo e das águas subterrâneas, por meio de agências de proteção ambiental (VISSER, 1994).

No Brasil, o CONAMA (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE) é o órgão nacional competente para gerenciar os riscos à saúde humana e ambiental. A agência pioneira com relação à proposição de valores orientadores para solos e águas subterrâneas foi a CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO) que publicou a primeira lista de valores orientadores (CETESB, 2001) que depois foi ampliada e revisada (CETESB, 2016).

O estabelecimento do Valor de Prevenção (VP) é de grande importância para o gerenciamento de áreas contaminadas, pois é um valor de caráter preventivo, utilizado para

indicar alterações da qualidade do solo que possam prejudicar sua funcionalidade e disciplinar a introdução de substâncias químicas, como por exemplo, a aplicação de lodo de estação de tratamento de esgoto e de insumos agrícolas fabricados a partir de resíduos industriais.

Os valores de prevenção adotados pelo CONAMA até o momento são os estabelecidos pelo órgão ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), uma vez que este é o único estado que possui estes valores no Brasil. Perante as particularidades geológicas e pedológicas encontradas em Minas Gerais e a escassez de informações sobre o efeito do Hg no sistema solo-planta. A proposta do presente estudo é a investigação da toxicidade do Hg no solo para contribuição referente a valores de prevenção, como subsídio para o estabelecimento de parâmetros estaduais de prevenção. Partindo-se da utilização de linhas de evidências ecológica, química e toxicológica e, adicionalmente, foi realizada uma seleção de extratores para fitodisponibilidade de Hg.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Mercúrio

O Hg é um elemento químico do grupo 12, metal de transição; possui número atômico 80, peso atômico de 200,59, ponto de ebulição de 356,6° C, ponto de fusão de -38,9° C, peso específico de 13,55, pressão de vapor de $1,22 \times 10^{-3}$ mm a 20° C ($2,8 \times 10^{-3}$ mm a 30 °C) e solubilidade em água de 6×10^{-6} g por 100 mL (25° C). Seu símbolo “Hg” vem do grego *hydrargyrum* cujo significado é “líquido prateado” (hydro: água e argyros: prata). É considerado um elemento tóxico, encontrado na natureza nos estados de oxidação Hg^{2+} , Hg^+ e Hg^0 , formando compostos orgânicos e inorgânicos em diversos compartimentos da crosta terrestre (BANK, 2012; SELIN, 2009).

O Hg é encontrado em mais de vinte minerais, sendo o cinábrio (HgS), mineral de coloração avermelhada, o mais explorado comercialmente. A extração é dada pelo processo de ustulação (aquecimento em presença de oxigênio), produzindo vapor de mercúrio. Quando resfriado à temperatura ambiente, converte-se em um líquido prateado, largamente utilizado pelo homem desde os primórdios da civilização (LACERDA e SALOMONS, 1998; NRIAGU, 1994; NRIAGU e PACYNA, 1988).

Os teores naturais de Hg na crosta terrestre são em média de $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que estes valores são menores em rochas ígneas ($0,004\text{-}0,008 \text{ mg kg}^{-1}$) do que em sedimentares

(0,01-0,4 mg kg⁻¹) (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015). O Hg ocorre na natureza em todos os compartimentos do planeta (geosfera, hidrosfera e biosfera). Portanto, seu ciclo biogeoquímico é caracterizado por várias rotas, tendo destaque, pela importância ambiental, sua volatilização do solo e da água e sua deposição no ambiente (BANK, 2012).

No ambiente e nos sistemas biológicos, o Hg pode ser encontrado como Hg⁰ (metálico), Hg (I) (mercuroso) e Hg (II) (mercúrico), sendo que a forma monovalente é rara devido à sua instabilidade pela rápida conversão a Hg⁰. A forma dominante em águas, sedimentos e solos é a Hg²⁺, enquanto que a forma orgânica metilmercúrio (CH₃Hg⁺) é dominante na biota e Hg⁰ é a principal espécie na atmosfera (LIU; CAI; O'DRISCOLL, 2012).

O Hg não é essencial a nenhum processo metabólico. Contudo, quando as formas orgânicas são absorvidas, podem ser biomagnificadas pela maioria dos organismos (EISLER, 2006). É considerado um poluente global e perigoso, sendo móvel e facilmente bioacumulado. A emissão de Hg por várias indústrias e a combustão de carvão mineral ainda são uma grande preocupação ambiental. As fontes de Hg antropogênicas atuais e globais são calculadas em cerca de 3.000 toneladas por ano (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015).

Parte do Hg presente no solo e nas águas naturais pode ser transformado em espécies voláteis que são emitidas para a atmosfera, principalmente como Hg⁰ e dimetilmercúrio ((CH₃)₂Hg), que pode ser liberado por processos biogênicos. Contudo, 97% do Hg gasoso na atmosfera é Hg⁰, devido à sua velocidade de deposição relativamente baixa e alta pressão de vapor em condições ambientais, sendo que o tempo de residência do Hg⁰ na atmosfera é de, provavelmente, menos de um ano (ALOWAY, 2013; KIM; KABIR; JAHAN, 2016; STEIN; COHEN; WINER, 1996).

Devido ao seu longo tempo de residência em organismos e à propriedade do Hg orgânico, como metilmercúrio, formar fortes complexos com radicais sulfidríla (-SH) ocorre, ao longo da cadeia alimentar, o fenômeno da biomagnificação: quanto mais elevado for o nível do organismo na cadeia trófica, maior a concentração de metilmercúrio. As mais altas concentrações de Hg na biota são encontradas nos tecidos musculares de peixes carnívoros e também em populações humanas que têm no pescado sua principal fonte de proteína animal (FITZGERALD e LAMBORG, 2003; LACERDA e SALOMONS, 1998; MASON; FITZGERALD; MOREL, 1994).

Na forma elementar, Hg⁰ é utilizado em diversos setores industriais: na fabricação de lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de vapor de Hg, pilhas e baterias; no processo de produção da amálgama do ouro; na saúde: termômetros, medidores de pressão, amálgamas

odontológicos; em componentes elétricos; indústria de cloro-soda; e no refino de petróleo e gás natural. O Hg pode ser ainda usado como conservante de vacinas, em cosméticos e sabões clareadores, e na forma de agrotóxicos. Estes usos estão proibidos no Brasil, sendo apenas permitido o uso de Hg como antisséptico, na forma de timerosal (etilmercúrio tiosalicilato de sódio) para conservação de algumas vacinas (MMA, 2017).

2.1.1 Risco à saúde humana por mercúrio

O Hg tem efeitos adversos importantes sobre a saúde humana; pode afetar o cérebro, o coração, os rins e pulmões e o sistema imunológico dos seres humanos. Todas as formas químicas de Hg são tóxicas, sendo que as formas inorgânicas apresentam alta toxicidade aguda, com uma variedade de sintomas e danos aos órgãos, ao passo que as formas orgânicas são consideradas ainda mais tóxicas para os seres humanos, por causa de sua alta toxicidade crônica, com efeitos teratogênicos e carcinogênicos (ALLOWAY, 2013).

A toxicidade varia de acordo com a sua forma química, concentração, via de exposição e vulnerabilidade do indivíduo exposto (UNEP, 2002). O metilmercúrio é a forma mais tóxica e a exposição humana se dá na maioria das vezes pela ingestão de peixes, particularmente carnívoros que são justamente os mais apreciados pelos consumidores de pescado. Outras vias, como absorção cutânea, ingestão de água e de outros alimentos são possíveis, porém, desprezíveis em relação à exposição através do consumo de peixes contaminados (CLARKSON, 1997).

São bem documentados os acidentes ocorridos com Hg no Japão e Iraque, quando a contaminação chegou a matar parcela da população (BAKIR et al. 1973; FUJIKI, 1972; ROSS, 1996). No Brasil, na década de 80, o uso do Hg durante a intensa corrida pelo ouro na Serra Pelada causou sérias consequências para a região. Além de chamar atenção por ter sido o local do maior garimpo a céu aberto do mundo, ficou marcada pelas graves contaminações do solo e de trabalhadores. A falta de equipamentos de proteção permitiu que o Hg fosse diretamente inalado pelos garimpeiros, que sofreram sérias complicações de saúde. Garimpeiros tradicionalmente utilizam o Hg para facilitar a extração do ouro, a partir da formação do amálgama Hg-Au. O amálgama é posteriormente aquecido e o Hg evapora deixando apenas o Au em seu estado bruto. A contaminação com a substância pode ocorrer de forma direta, por inalação, ou indireta após sua precipitação no solo (ROULET et al., 1998; WASSERMAN; HACON; WASSERMAN, 2001). Atualmente, ainda se encontram garimpos

ilegais com a utilização dessa prática no Brasil, com a adição do Hg ao ambiente sem qualquer cautela (IBAMA, 2016).

2.1.2 Mercúrio no solo

Os teores naturais de Hg encontrados nos solos estão diretamente relacionados ao material parental, aos processos de formação do solo e ao ciclo biogeoquímico que regula a distribuição das diferentes espécies de Hg através de processos químicos, físicos e biológicos, que acontecem no ar, nas águas e nos solos. Nos solos, o Hg pode estar ligado aos minerais e às partículas nos diferentes perfis do solo, adsorvidos, precipitados ou complexados (BANK, 2012; OLIVEIRA et al., 2011; SELIM, 2009; SOARES et al., 2015).

Sua dinâmica no solo depende muito da sua forma, que é função dos atributos do solo, como a capacidade de troca catiônica (CTC), pH, potencial de oxirredução, aeração, temperatura do solo, atividade microbiana, competição com outros íons pelos sítios de adsorção e quelação. Suas principais características geoquímicas são: afinidade por compostos de S (e.g., cinábrio, HgS); formação de compostos organomercúricos relativamente estáveis em meio aquoso; e volatilização de Hg elementar e dimetilmercúrio (ALLOWAY, 2013; KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015; McBRIDE, 1994). As propriedades de algumas espécies de Hg em solos são (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015; KIM; KABIR; JAHAN, 2016): a) fácil volatilização: Hg^0 e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$; b) fácil solubilização: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$; c) baixa mobilidade: CH_3Hg^+ e CH_3HgS^- ; d) espécies não reativas: HgS , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e Hg^{2+} ligado a matéria orgânica.

O Hg está altamente associado aos níveis de matéria orgânica solúvel e S nos solos e, portanto, concentra-se principalmente nas camadas superficiais. Em todos os solos, a sua absorção mais alta está na faixa de pH de 4 a 5. A capacidade de sorção do solo é correlacionada positivamente com a matéria orgânica e a CTC; e é maior para os compostos de Hg orgânicos do que para o HgCl_2 . A concentração de Hg na solução do solo é muito baixa, cerca de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo sua ocorrência predominante como espécies catiônicas, tais como Hg_2^+ , Hg^{2+} , HgCl^+ e HgCH_3^+ . Também pode formar espécies aniônicas, como HgCl_3^- e HgS_2^{2-} . As espécies de Hg^{2+} são muito móveis nos solos e formam facilmente complexos com vários ânions (Cl^- , OH^- e S^{2-}) e matéria orgânica solúvel. Portanto, a concentração de Hg na solução do solo é relativamente baixa (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015).

As condições de interação do Hg no solo variam entre as classes de solos (VALLE, 2005). Grande parte do Hg presente no solo está ligada à matéria orgânica. Por isso, o teor de

matéria orgânica é importante no controle da mobilidade do Hg no solo. O Hg tende a acumular-se na superfície de solos ricos em matéria orgânica e é retido na forma de complexos orgânicos pouco móveis (KABATA PENDIAS, 2011). Os teores desse elemento normalmente são maiores em solos orgânicos, que em solos arenosos ou siltosos com baixo teor de matéria orgânica (KABATA PENDIAS e MUKHERJEE, 2007). Solos de caráter mais argiloso, com maior CTC e o maior conteúdo de matéria orgânica, podem reter mais fortemente o Hg. As cargas negativas conferem o caráter eletrostático da retenção, enquanto que o caráter argiloso e a matéria orgânica estão associados à adsorção específica, com a formação de ligações com caráter covalente (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015; McBRIDE, 1994; MELO, 2012; RAVICHANDRAN, 2004; SOARES et al., 2015).

As formas voláteis de Hg no solo podem ser produzidas por processos bióticos e abióticos. Dentre as variáveis que influenciam a volatilização do Hg citam-se as espécies de Hg, conteúdo de água e material orgânico no solo, concentração de O₃ e parâmetros meteorológicos (radiação solar, umidade e temperatura do ar, turbulência eólica e atmosférica). A taxa de volatilização é mais alta quando os processos microbianos que propiciam a redução do Hg são mais intensos (ADRIANO, 2001; LIU; CAI; O'DRISCOLL, 2012; PANNU; SICILIANO; O'DRISCOLL, 2014).

O Hg inorgânico pode ser metilado em condições aeróbias e anaeróbias, sendo que anaeróbica é mais intensa. Há dois mecanismos distintos envolvidos: o biológico, mediado por microrganismos e fungos, principalmente pela reação com a metilcobalamina, e o químico, ou abiótico, que pode ocorrer por três caminhos principais: via reação de transmetilação; por meio da radiação ultravioleta na presença de compostos orgânicos doadores do grupo metila e por reação com ácidos fúlvicos e húmicos (BISINOTI e JARDIM, 2004).

2.1.3 Mercúrio e a microbiota do solo

Em áreas contaminadas por elementos-traços como o Hg, é importante conhecer os efeitos desses elementos nos atributos físicos, químicos e, principalmente, biológicos do solo. Estes possuem alta sensibilidade a alterações ambientais nos ecossistemas, refletindo assim na saúde e qualidade do solo.

A definição de qualidade do solo, proposta por Doran e Parkin (1994), reflete a capacidade do solo em funcionar, dentro dos limites do ecossistema manejado ou natural,

como sustento para a produtividade de plantas e animais, manter ou aumentar a qualidade da água e do ar, e promover a saúde humana. Além da importância dos aspectos ligados a qualidade do solo, McBratney, Field e Koch (2014) inseriram o conceito de segurança do solo no contexto didático-científico, com a mesma amplitude que é utilizado para segurança alimentar e da água. A segurança do solo é a manutenção e melhoria do recurso solo, para produzir alimentos, fibras e água doce, contribuir para a sustentabilidade energética e climática e para manter a biodiversidade e a proteção geral do ecossistema (McBRATNEY; FIELD; KOCH, 2014).

Para avaliar a segurança, assim como a qualidade do solo, a obtenção de atributos sensíveis às alterações do manejo que possam ser usados como indicadores de qualidade é essencial. Dentre os atributos do solo, destacam-se os bioquímicos, como a biomassa microbiana e atividade enzimática do solo (CARNEIRO et al., 2009). Apesar de serem indicadores sensíveis, por detectarem com antecedência as alterações que ocorrem no solo em virtude do seu uso e manejo, apresentam-se como um grande desafio pela dificuldade para interpretação dos valores individuais desses parâmetros (MENDES; SOUSA; REIS-JUNIOR, 2015). Nesse sentido, tabelas de interpretação desses bioindicadores para áreas agrícolas foram propostas por Lopes et al. (2013) e Mendes, Sousa e Reis-Junior (2015).

A biomassa microbiana do solo é considerada o componente vivo da matéria orgânica do solo (MOS), composta por bactérias, fungos e representantes da microfauna, excluindo-se raízes de plantas e animais. Embora represente menos de 5% da MOS, está fortemente envolvida nas transformações dos ciclos biogeoquímicos dos elementos no solo, servindo de fonte e dreno de nutrientes (MOREIRA e SIQUEIRA, 2006). Portanto, o carbono da biomassa microbiana (CBM) é um dos mais requeridos indicadores microbiológicos de qualidade do solo (MENDES; SOUSA; REIS-JUNIOR, 2015), devido a sua rápida resposta às interferências nos ecossistemas, e por ser parte limitante do processo de decomposição (DIAS JÚNIOR et al., 1998; REN et al., 2017; SILVA et al., 2009).

Na execução dos serviços ecossistêmicos a microbiota do solo realiza atividades metabólicas que podem ser quantificadas por meio da respiração ou das atividades enzimáticas (MEDEIROS et al., 2015; REN et al., 2017). A respiração microbiana pode ser medida a partir da respiração basal, avaliada por meio da produção de CO₂ ou consumo de O₂ (ALEF e NANNIPIERI, 1995). É influenciada por diversos fatores no solo, tais como umidade, temperatura, estrutura do solo e disponibilidade de nutrientes, bem como pela presença de compostos tóxicos, como os elementos-traço (DIAS JÚNIOR et al., 1998; SANTOS et al., 2013; SANTOS et al., 2015b).

Além da avaliação direta da biomassa microbiana e da respiração, pode ser analisado o quociente metabólico, com a verificação da utilização do carbono disponível pelos microrganismos, que relaciona o valor de CO₂ produzido por unidade de carbono da biomassa microbiana por unidade de tempo, gerando um índice simples e muito utilizado, o quociente metabólico. Esse índice é a razão entre C-CO₂ da atividade microbiana e o C da biomassa (ANDERSON e DOMSCH, 1989). Tal como a biomassa microbiana e a respiração, é um indicador sensível a alterações no ecossistema e nas práticas de manejo aplicadas ao solo.

As variações no valor do coeficiente metabólico indicam se condições de estresse estão ocorrendo ou não com a microbiota. Caso haja um maior gasto de energia pelos microrganismos para a manutenção da comunidade microbiana, sem um crescimento na mesma escala, há uma tendência a maiores coeficientes metabólicos, demonstrando ser um ambiente que está em estresse (CARNEIRO et al., 2008). Esse maior gasto implica que, compostos de C em decomposição são mais utilizados para a produção de energia (metabolismos e respiração), e parcialmente utilizados para o crescimento de novas células (MANZONI, 2017). Sendo também um indicador de recuperação de solos contaminados com metais pesados, como foi observado por Santos et al. (2013).

Solos contaminados, ou que possuam altos teores de metais pesados, ao serem avaliados por meio de indicadores biológicos, como biomassa microbiana, respiração basal e coeficiente metabólico, apresentam respostas sensíveis. Como exemplo, Santos et al. (2013) demonstraram que os atributos biológicos como o carbono microbiano, respiração induzida por substrato, densidade de bactérias cultiváveis, fungos e actinobactérias, solubilizantes de fosfato e quociente metabólico foram indicadores de recuperação do solo contaminado por As. Já Száková et al. (2016) demonstraram, em experimentos *in vitro*, que a biomassa microbiana de bactérias funciona como um catalisador, sem acumulação de Hg em suas células, sendo organismos promissores na diminuição dos teores desse elemento.

Sugere-se que o Hg diminui as atividades microbianas do solo, como a respiração do solo (MÜLLER et al., 2002) e atividades de enzimas (MAHBUB et al., 2016a). Pode ainda, ocasionar impacto negativo em bactérias que exercem funções básicas no solo, como oxidantes de amônio e nitrificadoras (MAHBUB et al., 2016b). Portanto, áreas contaminadas por este metal podem acarretar em alterações e diminuição na diversidade microbiana.

A microbiota do solo participa nas transformações do ciclo biogeoquímico do Hg. Pode reduzir o Hg inorgânico (Hg²⁺) a Hg elementar (Hg⁰), sendo que o processo é realizado por bactérias resistentes ao Hg. Também pode transformar o Hg inorgânico em formas orgânicas através da atividade de bactérias, como as redutoras de sulfato e as que reduzem o

ferro (LEE; LOWRY; HSU-KIM, 2016). Compreender a forma como a microbiota de solos contaminados com Hg se comporta é essencial para consolidar o conhecimento sobre valores indicativos e preditores desse metal no solo.

2.1.4 Mercúrio em espécies vegetais e fitotoxicidade

As plantas apresentam algumas características únicas entre os diferentes organismos usados para estudar a toxicidade de elementos-traço. Dentre estas, e em primeiro lugar, plantas são produtores primários da cadeia alimentar. Por isso, deve-se entender o efeito do Hg no estado da planta, bem como os riscos de biomagnificação deste para os consumidores (AZEVEDO E RODRIGUEZ, 2012).

As espécies de plantas podem diferir na capacidade de absorção e acumulação de elementos-traço, sendo classificadas como sensíveis, tolerantes, acumuladoras ou hiperacumuladoras, devido a mecanismos de detoxificação, evitando o efeito do excesso destes elementos sobre seu metabolismo, crescimento e reprodução (ADRIANO, 2001).

Os primeiros relatos de toxicidade do Hg às plantas datam de 1951, quando se observaram que compostos de Hg poderiam retardar o crescimento das plantas (ADRIANO, 2001). Pode-se atribuir o retardo no crescimento observado a diversos mecanismos de interferência deste metal no metabolismo vegetal. Dentre os principais pode-se citar a redução da taxa fotossintética e transpiratória, absorção de água, diminuição da absorção de K, Mg e o acúmulo de Fe (AZEVEDO e RODRIGUEZ, 2012), bem como a diminuição dos níveis de clorofila e de proteínas, que podem afetar as reações de redução fotoquímica e de carbono da fotossíntese (CALGAROTO et al., 2010). Além disso, o Hg tem forte afinidade por grupos sulfidril/tiol (-SH), que são envolvidos em reações enzimáticas. O Hg também pode induzir o stress oxidativo em plantas, resultando em peroxidação lipídica e alteração da atividade das enzimas antioxidantes. Desencadeia a geração de espécies reativas de oxigênio, por exemplo, o ânion superóxido (O_2^-), o H_2O_2 e radical hidroxila (OH^-) (CALGAROTO et al., 2010).

O Hg pode ser encontrado em plantas aquáticas e terrestres. As formas organo-mercuriais são as mais tóxicas e essas podem ficar menos disponíveis em sedimentos e material húmico, pelo fenômeno da adsorção. Em geral, a absorção de Hg em plantas pode estar relacionada ao nível de poluição, material orgânico presente no meio e espécie vegetal. Assim, grandes aumentos nos níveis de Hg no solo podem produzir apenas aumentos modestos nos níveis de Hg em plantas por captação direta do solo. Além disso, sais de Hg no

solo podem ser reduzidos por reações químicas e biológicas para metais (Hg^0) ou compostos de Hg metilado, que volatilizam e podem ser absorvidos através das folhas. Isto é importante para as plantas cultivadas em espaços fechados, tais como estufas ou casas de vegetação (CALGAROTO et al., 2010; KIM; KABIR; JAHAN, 2016; PATRA e SHARMA, 2000). O Hg na atmosfera está presente principalmente como Hg elementar que é facilmente convertido em Hg^{2+} no interior da planta e este pode ser translocado de folhas para frutos (KABATA PENDIAS e MUKHERJEE, 2007).

A diferença no acúmulo de Hg entre as espécies de plantas deve-se a fatores genéticos, que atribuem diferenças como a capacidade de compartimentalização do metal no vacúolo e permeabilidade da membrana plasmática (PATRA e SHARMA, 2000). Moreno et al. (2005) observaram que a disponibilidade de Hg nas espécies de plantas realmente diferem entre elas, e que pode ser influenciada pela presença de ligantes contendo S e de teores ácido húmico, e esses, por sua vez, podem aumentar a solubilidade do Hg para absorção pelas plantas.

Zengin e Munzuroglu (2005) aplicaram os sais de PbCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 e HgCl_2 para avaliar seus efeitos no teor de clorofila, prolina e alguns antioxidantes em mudas de *Phaseolus vulgaris* e observaram o efeito mais forte no teor total de clorofila, prolina, retinol, α -tocoferol e ácido ascórbico, estes sendo mais elevados em plantas expostas ao Hg. Já Yathavakilla e Caruso (2007) estudaram a interação entre Se e Hg e observaram que o Hg solúvel em água estava em sua maior parte localizado em raízes de soja em associação com Se em moléculas de alto peso molecular.

2.2 Valores Orientadores

O CONAMA (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE), em âmbito nacional, e a FEAM (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE), no âmbito estadual, são os órgãos responsáveis por gerenciar os riscos à saúde humana e ambiental no Brasil e em Minas Gerais respectivamente. No processo de avaliação e diagnóstico de solos e águas subterrâneas, o órgão ambiental faz uso de valores orientadores, definidos como concentrações limite de substâncias químicas que fornecem indicativos da qualidade e alterações desses recursos ambientais (BRASIL, 2009). Os valores orientadores englobam desde aqueles que exprimem as ocorrências naturais das substâncias nos solos, até aqueles valores relacionados com riscos ecotoxicológicos e vias de exposição de plantas, humanos e animais (FERNANDES, 2011). Esse gerenciamento é realizado através de análises técnicas

utilizando-se valores orientadores para a tomada de decisões quanto às formas de intervenção mais adequadas para o controle da contaminação em áreas já contaminadas ou suspeitas de contaminação, bem como prevenir a contaminação de novas áreas (MINAS GERAIS, 2008).

A legislação brasileira estabelece três valores orientadores (BRASIL, 2009), assim conceituados: Valor Referência de Qualidade (VRQ) - concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, também conhecido como *background* geoquímico; Valor de Prevenção (VP) - concentração limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar suas principais funções e Valor de Intervenção (VI) - concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, acima da qual existem riscos à saúde humana.

O Estado de São Paulo é o único que possui os três valores orientadores específicos para solos, estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). O Brasil adotou, para todo o território nacional, na Resolução CONAMA 420/09, os mesmos VPs e VIs já estabelecidos para o Estado de São Paulo. Contudo, foi requerido aos demais estados que adotassem esses valores até que fossem estabelecidos seus próprios valores orientadores estaduais.

No Estado de Minas Gerais, os valores orientadores de qualidade do solo e das águas subterrâneas foram regulamentados pelo Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM, por meio da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG 02/10 e pela Deliberação Normativa COPAM-MG 166/11 (MINAS GERAIS, 2010, 2011), sendo Minas Gerais o segundo estado da federação a estabelecer seu VRQ, pelo Programa Solos de Minas.

Os valores orientadores vigentes no Brasil e nos Estados de São Paulo e Minas Gerais para o gerenciamento da qualidade de solos contaminados ou suspeitos de contaminação pelo Hg estão esquematizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores orientadores para Hg (mg kg^{-1}) para o Brasil e especificamente para os Estados de Minas Gerais e São Paulo.

(VRQ)	(VP)	(VI)		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Brasil ¹				
0,05	0,5	12	36	70
Estado de Minas Gerais ²				
0,05	0,5	12	36	70
Estado de São Paulo ³				
0,05	0,5	1,2	0,9	7,0

Legenda: VRQ= Valor de Referência de Qualidade; VP= Valor de prevenção; VI= Valor de Investigação (CONAMA) / Valor de Intervenção (CETESB).

Fonte: ¹ BRASIL (2009); ² MINAS GERAIS (2011); ³ CETESB (2016).

2.2.1 Determinação dos valores para prevenção da qualidade do solo

Os VPs são propostos para auxiliar no gerenciamento ambiental da qualidade do solo, pois orientam sobre o valor limite de adição de uma substância tóxica, tal que este seja capaz de manter suas principais funções, garantindo assim a proteção de receptores ecológicos e da água subterrânea. O VP representa um limite para adição de metais no solo, seja por tratamento ou disposição de resíduos sólidos, aplicação de lodo de estações de tratamento, aplicação de efluentes tratados, aplicação de insumos agrícolas fabricados a partir de resíduos industriais, ou por deposição atmosférica de material particulado (CETESB, 2001).

Segundo Jensen et al. (2006), a avaliação do risco ecológico é muitas vezes um processo complexo com muitas variáveis que devem ser tratadas de forma clara e de maneira consistente. Esta deve ser avaliada de forma integrada, com uma gama de fluxos de informação suplementares, por exemplo, usando a abordagem TRIADE, que é a avaliação a partir de três linhas de evidências, química, ecotoxicológica e ecológica, (CHAPMAN, 1986). Esta abordagem é baseada na implantação simultânea e integrada de produtos químicos, tóxicos e ecológicos específicos do local. Uma das principais hipóteses é que uma abordagem integrada conduza a respostas mais precisas do que uma abordagem que se baseia unicamente em, por exemplo, concentração de poluentes no local (RUTGERS et al., 2000).

Em um teste ecotoxicológico, são avaliados os efeitos de diferentes concentrações de uma substância sobre as variáveis biológicas de indivíduos de uma determinada espécie. Esse

teste pode ser agudo, crônico, ou ainda subcrônico, consoante sua duração e efeitos observados. Os resultados podem ser expressos em uma série de índices de ecotoxicidade, que variam de acordo com a intensidade da concentração e são calculados estatisticamente por modelos de regressão. Dentre os parâmetros ecotoxicológicos, tem-se NOEC (concentração máxima que não causa efeitos deletérios observáveis) e LOEC (concentração mínima que causa efeitos deletérios observáveis). Tem-se ainda o ECx (concentração de efeito x), que corresponde a concentração de uma dada substância que causa x % de redução em uma variável-resposta (uma variável biológica, como altura ou massa) dos organismos-teste, e o LCx (concentração letal a x % da população), que representa a concentração da substância que causa x % de morte dos organismos-teste (POSTHUMA; SUTER II; TRAAS, 2001).

Os valores das concentrações de efeito (ECx) podem ser agrupados e expressos graficamente em uma curva de distribuição de sensibilidade das espécies (DSE), onde a variável independente é a concentração de uma dada substância, expressa pelo log da concentração de efeito, e a variável dependente é o efeito desta substância sobre um dado organismo. A partir de DSE pode-se calcular a concentração de risco (HCy), ou seja, a concentração do elemento tóxico perigosa para y % das variáveis biológicas avaliados (também conhecida como a concentração que protege 100 – y % das variáveis biológicas avaliadas). O mais utilizado é o que protege 95 % das variáveis biológicas, ou seja, o HC5 (POSTHUMA; SUTER II; TRAAS, 2001; VERBRUGGEN; POSTHUMUS; VAN WEZEL, 2001).

Para testes fitotoxicológicos, o protocolo 208 da Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD, 2006) prevê a realização de testes de germinação com duração de 14 a 21 dias, após a germinação de 50 % das plântulas do grupo controle. É recomendado o uso de pelo menos duas espécies vegetais diferentes e sensíveis ao contaminante, e no mínimo cinco concentrações deste último, para que seja possível uma análise de regressão. Ao fim do teste, são avaliados a emergência e crescimento inicial, sintomas de fitotoxicidade e biomassa. Essas recomendações também constam em outras referências internacionais reconhecidas, principalmente na USEPA *Test Guidelines e na American Standard for Testing Material (ASTM)*, assim como na normativa ISO 11269-2 (ISO, 2013).

Os testes ecotoxicológicos para elementos-traço têm alta aplicabilidade para a determinação de VP para os solos. Esses testes são utilizados com sucesso em alguns países, principalmente na Holanda (VERBRUGGEN; POSTHUMUS; VAN WEZEL, 2001). Seguindo o exemplo de São Paulo, já foram determinados VRQs para solos de Minas Gerais.

Alguns trabalhos já foram realizados visando a determinação de VP para Pb, Cd e Cr (ALEXANDRINO, 2014; ALVARENGA, 2014; CÂNDIDO, 2017; MARQUES, 2015; SANTOS, 2015a; TEODORO, 2016).

2.3 Quantificação do mercúrio

Dentre os métodos descritos na literatura que permitem a quantificação de Hg, pode-se utilizar a técnica de geração de hidretos associada à espectrometria de absorção atômica (HG-AAS). A geração de hidretos ocorre a partir da reação de amostras aquosas acidificadas com um agente redutor, como o borohidreto de sódio. A redução do borohidreto de sódio gera hidretos voláteis que são transportados para uma célula de quartzo por meio de um gás carreador, normalmente argônio. Na célula de quartzo, os hidretos são convertidos a átomos metálicos gasosos. Esta atomização dos hidretos deve ocorrer a partir da colisão com os radicais hidrogênio livres. Na célula de quartzo, os átomos analíticos gerados ficam no caminho da radiação da lâmpada e um sinal é gerado para medir a quantidade de luz absorvida (PERKIN-ELMER CORPORATION, 1996; SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

A Resolução CONAMA 420 de 2009 (BRASIL, 2009) estabelece que os métodos 3050 e 3051 da agência de proteção ambiental americana (USEPA, 1998) são os métodos padrões para a obtenção dos teores de metais nos solos do Brasil. Portanto, a utilização do método 3051A descrito pela USEPA (1998), com digestão das amostras em ácido nítrico concentrado em tubos fechados, se torna recomendável para a caracterização de solos contaminados por Hg.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento dos teores de Hg no ambiente mostra-se importante para a garantia da sustentabilidade. Desse modo, uma das ferramentas que deve ser utilizada e aprimorada pelas políticas públicas é a derivação de valores limites no solo, conhecido como valores de prevenção.

A partir desse estudo novas pesquisas poderão ser realizadas com o Hg em solos tropicais, a fim de se conhecer melhor o seu comportamento no sistema solo-planta-atmosfera, visando à diminuição de seus níveis no ambiente e transferência na cadeia trófica.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioaccessibility and the risk of metals.** New York: New York Springs, 2001. 866 p.
- ALEF, K.; NANNIPIERI, P. **Methods in applied soil microbiology and biochemistry.** London: Academic Press, 1995. 320 p.
- ALEXANDRINO, R. C. S. **Determinação do valor de prevenção para solos contaminados por chumbo no Estado de Minas Gerais.** 2014. 147 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability.** Netherlands: Springer Netherlands, 2013. 614 p.
- ALVARENGA, I. F. S. **Fisiologia e ecotoxicologia de espécies vegetais para a determinação do valor de prevenção de cádmio em solos.** 2014. 181 p. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- ANDERSON, T. H.; DOMSCH, K. H. Ratios of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 21, n. 4, p. 471-479, 1989.
- AZEVEDO, R.; RODRIGUEZ, E. Phytotoxicity of mercury in plants: a review. **Journal of Botany**, London, v. 2012, p. 1-6, 2012.
- BAKIR, F. et al. Methylmercury poisoning in Iraq. **Science**, London, v. 181, n. 4096, p. 230-241, July 1973.
- BANK, M. S. **Mercury in the environment: pattern and process.** Califórnia: University of Califórnia Press, 2012. 360 p.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 593-600, jul./ago. 2004.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 249, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- CALGAROTO, N. S. et al. Antioxidant system activation by mercury in *Pfaffia glomerata* plantlets. **Biometals**, London, v. 23, n. 2, p. 295-305, 2010.
- CÂNDIDO, G. D. S. **Avaliação de plantas cultivadas em solos de Minas Gerais contaminados por chumbo e derivação de seu valor de prevenção.** 2017. 118 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia e Inovações Ambientais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

CARNEIRO, M. A. C. et al. Atributos físicos, químicos e biológicos de solo de Cerrado sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 147-157, 2009.

CARNEIRO, M. A. C. et al. Carbono orgânico, nitrogênio total, biomassa e atividade microbiana do solo em duas cronosseqüências de reabilitação após a mineração de bauxita. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, 621–632, 2008.

CHAPMAN, P. M. Sediment quality criteria from the sediment quality triad: an example. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 5, n. 11, p. 957-964, Nov. 1986.

CLARKSON, T. W. The toxicology of mercury. **Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences**, Boca Raton, v. 34, n. 4, p. 369-403, 1997.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo: DECISÃO DE DIRETORIA Nº 256/2016/E, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2016. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 14 p.

DIAS JÚNIOR, H. E. et al. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solos sob diferentes sistemas de preparo e sucessão de culturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 631-640, nov. 1998.

DORAN, J. W.; PARKIN, T. B. Defining and assessing soil quality. In: DORAN, D. C. et al. (Ed.). **Defining soil quality for a sustainable environment**. Madison: Soil Science Society of America, 1994. p. 3-22. (SSSA Special Publication, 35).

EISLER, R. **Mercury hazards to living organisms**. New York: CRC Press, 2006. 297 p.

FERNANDES, P. R. M. **Determinação de valores orientadores de investigação para elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais**. 2011. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

FITZGERALD, W. F.; LAMBORG, C. H. Geochemistry of mercury in the environment. **Treatise on Geochemistry**, Amsterdam, v. 9, p. 107-148, 2003.

FUJIKI, M. The transitional condition of Minamata Bay and the neighboring sea polluted by factory waste water containing mercury. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WATER POLLUTION RESEARCH, 6., 1972, Jerusalém. **Proceedings...** Jerusalém: Pergamon Press, 1972. p. 905-920.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. Brasília, 2016. **IBAMA e FUNAI desativam garimpo ilegal na terra indígena Yanomami**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/publicadas/ibama-e-funai-desativam-garimpo-ilegal-na-terra-indigena-yanomami>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 11.269-2**: determination of the effects of pollutants on soil flora, part 2: effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. Geneva: ISO, 2013. 28 p.

JENSEN, J.; MESMAN, M. **Ecological risk assessment of contaminated land**: decision support for site specific investigations. New York: RIVM, 2006. 138 p.

KABATA PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to humans**. Amsterdam: Springer Science & Business Media, 2007. 561 p.

KABATA PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. New York: CRC Press, 2011. v. 4, 534 p.

KABATA PENDIAS, A.; SZTEKE, B. **Trace elements in abiotic and biotic environments**. New York: CRC Press, 2015. 458 p.

KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 306, p. 376-385, Apr. 2016.

LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. **Mercury from gold and silver mining**: a chemical time bomb. Amsterdam: Springer Verlag, 1998. 146 p.

LEE, S. W.; LOWRY, G. V.; HSU-KIM, H. Biogeochemical transformations of mercury in solid waste landfills and pathways for release. **Environmental Science: processes & impacts**, Easton, v. 18, n. 2, p. 176-189, 2016.

LIU, G.; CAI, Y.; O'DRISCOLL, N. **Environmental chemistry and toxicology of mercury**. New York: John Wiley & Sons, 2012. 596 p.

LOPES, A. A. de C. et al. Interpretation of microbial soil indicators as a function of crop yield and organic carbon. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 77, n. 2, p. 461-472, 2013.

MAHBUB, K. R. et al. Mercury alters the bacterial community structure and diversity in soil even at concentrations lower than the guideline values. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 101, n. 5, p. 2163-2175, Mar. 2016b.

_____. Mercury inhibits soil enzyme activity in a lower concentration than the guideline value. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 96, n. 1, p. 76-82, Jan. 2016a.

MANZONI, S. Flexible carbon-use efficiency across litter types and during decomposition partly compensates nutrient imbalances — results from analytical stoichiometric models. **Frontiers in Microbiology**, Lausanne, v. 8, p. 661, 2017.

MARQUES, E. A. **Determinação do valor de prevenção para cromo em solos do estado de Minas Gerais**. 2015. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias e Inovações Ambientais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

MASON, R. P.; FITZGERALD, W. F.; MOREL, F. M. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 58, n. 15, p. 3191-3198, Aug. 1994.

McBRATNEY, A.; FIELD, D. J.; KOCH, A. The dimensions of soil security. **Geoderma**, Amsterdam, v. 213, p. 203–213, Jan. 2014.

McBRIDE M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 416 p.

MEDEIROS, E. V. et al. Absolute and specific enzymatic activities of sandy entisol from tropical dry forest, monoculture and intercropping areas. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 145, p. 208–215, Jan. 2015.

MELO, W. J. de. Mercury sorption and desorption by tropical soils. In: SELIM, H. M. (Ed.). **Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media**. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 147–214.

MENDES, I. C.; SOUSA, D. M. G.; REIS JUNIOR, F. B. Bioindicadores de qualidade de solo: dos laboratórios de pesquisa para o campo. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v. 32, p. 191-209, 2015.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. **Deliberação Normativa COPAM nº 166**, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Segurança Química: Mercúrio. 2016**. Disponível em: ><http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

MOREIRA, F. M. de S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2006. 729 p.

MORENO, F. N. et al. Induced plant uptake and transport of mercury in the presence of sulphur containing ligands and humic acid. **New Phytologist**, London, v. 166, n. 2, p. 445-454, May 2005.

MÜLLER, A. K. et al. The diversity and function of soil microbial communities exposed to different disturbances. **Microbial Ecology**, New York, v. 44, n. 1, p. 49-58, July 2002.

NRIAGU, J. O. Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 149, n. 3, p. 167-181, 1994.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, London, v. 333, n. 6169, p. 134-139, May 1988.

OLIVEIRA, L. C. D. et al. Influência das características físico-químicas dos solos no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na região do Rio Aracá-AM. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 8, p. 1303-1308, 2011.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **Guidelines for testing of chemicals n° 208**: terrestrial plant test: seedling emergence and seedling growth test. Paris, 2006. Disponível em: <<http://www.oecd.org/dataoecd/11/31/33653757.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

PANNU, R.; SICILIANO, S. D.; O'DRISCOLL, N. J. Quantifying the effects of soil temperature, moisture and sterilization on elemental mercury formation in boreal soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 193, p. 138-146, Oct. 2014.

PATRA, M.; SHARMA, A. Mercury toxicity in plants. **The Botanical Review**, Oxford, v. 66, n. 3, p. 379-422, 2000.

PERKIN-ELMER CORPORATION. **Recommended analytical conditions and general information for flow injection mercury/hydride analyses**. Ueberlingen: Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 1996. 78 p.

POSTHUMA, L.; SUTER II, G. W.; TRAAS, T. P. (Eds.). **Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology**. New York: CRC press, 2001. 617 p.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, n. 3, p. 319-51, Apr. 2004.

REN, C. et al. Differential responses of soil microbial biomass and carbon-degrading enzyme activities to altered precipitation. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 115, p. 1-10, 2017.

ROSS, M. A. Methylmercury. **Health Effects Review**, New York, v. 1, p. 1-2, 1996.

ROULET, M. et al. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 213, n. 1, p. 203-211, 1998.

RUTGERS, M. et al. Site-specific ecological risks: a basic approach to the function-specific assessment of soil pollution. **Rapporten Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek**, Netherlands, v. 28, p. 1-18, 2000.

SANTOS, J. L. **Valores de prevenção para fitotoxidez por cromo em solos de Minas Gerais**. 2015. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015a.

SANTOS, J. V. et al. Soil biological attributes in arsenic-contaminated gold mining sites after revegetation. **Ecotoxicology**, New York, v. 22, n. 10, p. 1526-1537, Dec. 2013.

SANTOS, J. V. et al. Biological attributes of rehabilitated soils contaminated with heavy metals. **Environmental Science and Pollution Research**, Landsberg, v. 23, n. 7, p. 6735-6748, Apr. 2015b.

SELIN, N. E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. **Annual Review of Environment and Resources**, Palo Alto, v. 34, n. 1, p. 43, Nov. 2009.

SILVA, L.G. et al. Atributos físicos, químicos e biológicos de um latossolo de cerrado em plantio de espécies florestais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, p. 613-620, 2009.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006. 999 p.

SOARES, L.S. et al. Mercúrio em Solos da Região Sudeste do Brasil sem Influência Antropogênica e sua Correlação com as Características Químicas e Físicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, n. 3, p. 903-914, 2015.

STEIN, E. D.; COHEN, Y.; WINER, A. M. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. **Critical reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 26, n. 1, p. 1-43, 1996.

SZÁKOVÁ, J. et al. Effects of the soil microbial community on mobile proportions and speciation of mercury (Hg) in contaminated soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, New York, v. 51, n. 4, p. 364-370, 2016.

TEODORO, J.C. **Determinação do valor de prevenção para o chumbo em solos: teste fitotóxicológicos**. 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME – UNEP. **Global mercury assessment**. New York: UNEP, 2002.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051A**: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils; test methods for evaluating solid Waste, physical/chemical methods. Washington: USEPA, 1998. 20 p.

VALLE, C. M. do et al. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 6, p. 779-792, 2005.

VERBRUGGEN, E. M. J.; POSTHUMUS, R.; WEZEL, A. P. R. van. **Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground) water**: updated proposals for first series of compounds. Neatherlands: RIVM, 2001. 263 p.

VISSER, W. J. F. **Contaminated land policies in some industrialized countries**. 2nd ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 1994. 149 p.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & Vida**, Niterói, v. 2, n. 1/2, p. 46-53, 2001.

YATHAVAKILLA, S. K. V.; CARUSO, J. A. A study of Se-Hg antagonism in *Glycine max* (soybean) roots by size exclusion and reversed phase HPLC–ICPMS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 389, n. 3, p. 715-723, July 2007.

ZENGIN, F. K.; MUNZUROGLU, O. Effects of some heavy metals on content of chlorophyll, proline and some antioxidant chemicals in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings. **Acta Biologica Cracoviensia. Series Botanica**, Krakow, v. 47, n. 2, p. 157-164, 2005.

CAPÍTULO 2 INVESTIGAÇÃO SOBRE NÍVEIS DE PREVENÇÃO PARA MERCÚRIO EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS

RESUMO

O Hg tem efeitos adversos sobre a saúde humana e o meio ambiente. A toxicidade do Hg varia de acordo com sua forma química, sua concentração, sua via de exposição e a vulnerabilidade do indivíduo exposto. O objetivo do presente estudo foi investigar sobre valores de prevenção (VP) para Hg em solos do Estado de Minas Gerais. O experimento foi realizado em casa de vegetação seguindo as normatizações ISO 11.269-2 e OECD-208. As espécies utilizadas foram *Avena sativa* (aveia) e *Phaseolus vulgaris* (feijão), cultivadas em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), contaminados com HgCl₂, nas seguintes concentrações: 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg de Hg kg⁻¹ de solo seco. Foram avaliadas variáveis biológicas como emergência e índice de velocidade de emergência, crescimento vegetativo, teor de clorofila (índice SPAD), trocas gasosas (taxa fotossintética, concentração interna de CO₂, taxa transpiratória e condutância estomática), teor e acúmulo de nutrientes na parte aérea das plantas, carbono da biomassa microbiana (CBM), respiração basal do solo (RBS) e quociente metabólico (*q*CO₂). Os dados pertencentes às variáveis biológicas que decresceram com o aumento da dose de Hg foram submetidos a modelos de regressão não lineares por meio do programa STATISTIC 7.0 para determinação dos valores de EC10 (concentração efetiva que reduziu em 10 % a variável avaliada) e a partir deles foi realizada a derivação do HC5 (concentração deletéria a 5 % das variáveis avaliadas) no programa ETX 2.0. A cada valor de HC5 foi adicionado o valor de referência de qualidade para o Hg, e assim foi obtido o VP. Os VPs para Hg estimados para as espécies de aveia e feijão cultivadas em LVAd e LVdf foram 3,2 e 6,1 mg kg⁻¹, respectivamente. Quando considera-se as duas classes de solo, 4,64 mg kg⁻¹. E com adição de dados de espécies de organismos do solo de 0,98 mg kg⁻¹. O VP para o Hg no LVAd apresentou um valor mais restritivo, devido a características que propiciam menor retenção do Hg. Já para o LVdf, o VP mais alto foi atribuído ao seu caráter mais argiloso e distroférico, maior teor de matéria orgânica e maior capacidade de troca de cátions. Os resultados encontrados são muito contrastantes com a atual legislação brasileira. São necessários mais estudos com relação à toxicidade do Hg no solo, para se conhecer seus potenciais efeitos e derivar um VP o mais realista possível. Sugere-se o valor de 0,98 mg kg⁻¹ como o preventivo para Hg em solos do Estado de Minas Gerais.

Palavras-chave: elementos-traço; fitotoxicidade; *Avena sativa*; *Phaseolus vulgaris*.

ABSTRACT

The Hg has diverse effects on human health and environment. The toxicity of Mercury varies according to its chemical form, concentration, exposition and vulnerability of the exposed person. This study aimed to investigate the toxicity of Hg in soils, from the determination of the prevention value for Minas Gerais State, and a selection of an extractor that better relates with Hg contents in the aerial part of the plants was performed. The experiment was performed in a greenhouse, following the guidelines from ISO 11.269-2 e OECD-208. The species studied were *Avena sativa* (oat) and *Phaseolus vulgaris* (bean), grown in dystrophic Red Yellow Latosol (LVAd) and dystroferric Red Latosol (LVdf), contaminated with HgCl₂ at the following concentrations: 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 and 80,0 mg kg⁻¹ of dry soils.

Biological variables were evaluated as and emergence speed index, vegetative growth, chlorophyll content by SPAD index, gas exchange (photosynthetic rate, internal CO₂ concentration, transpiratory rate and stomatal conductance), nutrient content and accumulation in the aerial part of plants, biomass carbon microbial (CBM), soil basal respiration (RBS) and metabolic quotient (qCO₂). The data referring to the biological variables that decreased with increasing Hg dose were analyzed non-linear regression models to determine the EC10 (effective concentration that reduced by 10 % variable). From the calculated EC10 values, the HC5 values were derived (concentration deleterious to 5 % of the evaluated variables). HC5 value was added to the Hg quality reference value, already determined, and the VP was obtained. The VP for Hg in the soil LVAd was more restrictive (3,17 mg kg⁻¹) due to the soil characteristic that allows low Hg retention. For LVdf, the VP was 6,07 mg kg⁻¹, due to its clay content, character dystroferic, high contents of organic matter and high cations exchange capacity. The estimated VPs for Hg for oat and bean grown in LVAd e LVdf were 3,17 e 6,07 mg kg⁻¹, respectively. When considered as two classes of soil, 4.64 mg kg⁻¹. E with addition of soil organism species data of 0.98 mg kg⁻¹. Due to the unique characteristics of soil classes, it is clear that only one class cannot be considered representative for VPs determination. The VP for Hg in LVAd was more restrictive due to the soil characteristic that allows lower retention for Hg. However, for LVdf, the most permissive VP was attributed to its clay and dystroferic character, more organic matter content and high cation exchange capacity. The results found are very contrasting with current Brazilian legislation. More studies about toxicity of Hg are necessary in order to know its potential effects and to get the most restrictive possible value. The value of 0.98 mg kg⁻¹ is suggested as the preventive for Hg in soils of the State of Minas Gerais.

Keywords: trace elements; phytotoxicity; *Avena sativa*; *Phaseolus vulgaris*.

1 INTRODUÇÃO

O Hg é considerado um poluente global, devido à sua persistência, bioacumulação e toxicidade no meu ambiente. Porém, existe uma escassez de informações precisas a respeito da toxicidade do Hg em ecossistemas terrestres (MAHBUB et al., 2017). A regulamentação dos valores limites deste e de outros poluentes no solo visando à proteção da qualidade ambiental é de suma importância para a garantia de um desenvolvimento sustentável.

A adoção de valores orientadores para elementos-traço em solos serve como subsídio para políticas ambientais de proteção do solo e das águas subterrâneas. Visa à proteção da qualidade do solo e também o controle da poluição nas áreas comprovadamente já contaminadas ou com suspeitas de contaminação. Os valores orientadores de qualidade são divididos em três classes: valor de referência de qualidade ou *background* (VRQ), valor de prevenção (VP) e valor de intervenção (VI). Sendo que o VP é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais (BRASIL, 2009).

O VP é determinado a partir de testes ecotoxicológicos e nesses estudos, são avaliados os efeitos de diferentes concentrações de uma substância sobre os parâmetros biológicos de indivíduos de uma determinada espécie. Os resultados podem ser expressos em uma série de índices de ecotoxicidade, que são calculados estatisticamente por modelos de regressão. Dentre os parâmetros ecotoxicológicos, tem-se o EC_x (concentração de efeito x), que corresponde à concentração de uma dada substância que causa x % de redução em uma variável-resposta (uma variável biológica, como altura ou matéria seca) dos organismos-teste. A concentração de risco (HC_y), ou seja, a concentração do elemento tóxico perigosa para y % das variáveis biológicas avaliadas (também conhecida como a concentração que protege 100 – y % das variáveis biológicas avaliadas). O mais utilizado é o que protege 95 % das variáveis biológicas, ou seja, o HC₅ (POSTHUMA; SUTER II; TRAAS, 2001; VERBRUGGEN; POSTHUMUS; VAN WEZEL, 2001).

Os VPs adotados pelo órgão ambiental de Minas Gerais até o momento são os estabelecidos pelo CONAMA (BRASIL, 2009), porém, estes valores foram determinados pelo órgão ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2005), uma vez que este é o único estado que possui estes valores no Brasil e este possui recente lista atualizada (CETESB, 2016). Como Minas Gerais possui distintos ambientes de solo, é necessário avaliar a necessidade de valores específicos de prevenção para este estado. Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos neste sentido, mas ainda nenhum com relação ao elemento Hg.

Desta forma, a proposta do presente estudo foi à investigação dos valores de prevenção para Hg em solos do Estado de Minas Gerais, como contribuição para o fortalecimento de políticas públicas com relação ao estabelecimento de parâmetros estaduais de prevenção, com a avaliação da fitotoxicidade e sensibilidade da comunidade microbiana quando estas são expostas a concentrações de Hg no solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Condução do experimento

Foram realizados experimentos independentes com duas classes de solos e duas espécies de plantas, em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Lavras-MG, tendo como embasamento inicial para as doses de Hg os valores orientadores publicados na Resolução CONAMA 420/09, e, no

caso dos protocolos experimentais, as resoluções ISO 11.269-2 e OECD-208.

Utilizaram-se amostras da camada superficial (0–0,2m) de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (LVAd) localizado em 21°13'30" S e 44°57'38" W e um Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf) localizado em 21°09'18" S e 45°05'55" W, ambos no Município de Lavras-MG e coletados sob vegetação natural (floresta tropical subperenifólia). Estes solos foram selecionados para o experimento por serem classes de solos representativas no Estado de Minas Gerais e pelo fato do local da amostragem não ter sofrido impacto antrópico significativo a ponto de alterar seu teor natural de elementos-traço.

As amostras de solo foram destorroadas, secas ao ar e peneiradas em malhas de 2 mm de abertura. Posteriormente, realizou-se a caracterização química dos solos conforme metodologia proposta por Embrapa (1997). Para a caracterização física foi realizada análise granulométrica pelo método de Bouyoucos (CAMARGOS et al., 2009) (TABELA 2).

Foram realizados testes preliminares com onze espécies de plantas: *Lactuca sativa* (alface), *Oryza sativa* (arroz), *Avena sativa* (aveia), *Hordeum vulgare* (cevada), *Crotalaria juncea* (crotalária), *Phaseolus vulgaris* (feijão), *Zea mays* (milho), *Raphanus sativus* (rabanete), *Sorghum bicolor* (sorgo), *Triticum aestivum* (trigo) e *Triticosecale rimpaui* (triticale) cultivadas nas duas classes de solos apresentadas na Tabela 1. Adicionaram-se diferentes concentrações de Hg (2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 mg de Hg kg⁻¹ de solo seco) em 100 cm³ de solo, na forma de solução de HgCl₂. Após as mensurações referentes à produção de matéria seca na parte aérea, escolheram-se as espécies mais sensíveis para a montagem do ensaio definitivo de fitoxidez, de acordo com as recomendações ISO 11.269-2 e OECD-208.

Para dar condições ao crescimento das plantas foi elevada a saturação de bases para 60 % e o pH estabilizado em aproximadamente 6,0, utilizando-se CaCO₃ e MgCO₃ na relação molar Ca:Mg 3:1, conforme recomendado por Alvarez e Ribeiro (1999). Após correção, os solos apresentaram pH em água de 6,5 e 6,4 para o LVdf e LVAd, respectivamente.

Realizou-se adubação conforme as recomendações de adubação para vasos de Malavolta (1981) e, após 72 horas, foram adicionadas diferentes concentrações de Hg (0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; e 80,0 mg kg⁻¹ de solo seco) ao solo, aplicadas na forma de solução de HgCl₂, respeitando a sugestão da ISO 11.269-2 (ISO, 2013).

Os solos foram homogeneizados e incubados por 24 horas. Posteriormente, realizou-se o plantio de dez sementes por vaso. As espécies vegetais selecionadas a partir dos testes preliminares foram à monocotiledônea, *Avena sativa* cv. São Carlos (aveia) e a eudicotiledônea, *Phaseolus vulgaris* L. cv. Madrepérola (feijão).

Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do LVAd e LVdf utilizados neste estudo.

Propriedades	LVAd	LVdf
pH	4,9	4,4
K (mg dm ⁻³)	98	56
P (mg dm ⁻³)	3,2	1,7
Ca (cmol _c dm ⁻³)	1,5	0,3
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,5	0,2
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,4	1,2
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	3,87	11,1
SB (cmol _c dm ⁻³)	2,25	0,64
t (cmol _c dm ⁻³)	2,65	1,84
T (cmol _c dm ⁻³)	6,12	11,7
V(%)	38	5
M(%)	15	65
M.O (g kg ⁻¹)	21,1	39,9
P- rem (mg L ⁻¹)	25,8	4,72
Argila (g kg ⁻¹)	310	680
Silte (g kg ⁻¹)	110	130
Areia (g kg ⁻¹)	580	190

Legenda: pH em água, relação 1:2,5; Ca- Mg-Al: extrator KCl 1 mol/L; SB: soma de bases trocáveis; T: CTC – Capacidade de troca catiônica a pH 7,0; m: índice de saturação de Alumínio; P-rem: fósforo remanescente; S: extrator monocálcio em ácido acético; P- K: extrator Mehlich; H+Al: extrator SMP; t: CTC(t) capacidade de troca catiônica efetiva; V: índice de saturação de bases; M.O: matéria orgânica, oxidação dicromato de sódio + ácido sulfúrico.

Fonte: Laboratório de Análises de Solos da UFLA.

Após a emergência, o número de plantas por parcela experimental foi reduzido a seis. A umidade foi mantida em 70 % do volume total de poros, sendo a quantidade de água repostada diariamente com base na variação do peso dos vasos. O experimento teve duração de 21 dias após a germinação de 50 % do controle, de acordo com as recomendações da OECD-208 (OECD, 2006).

Cada parcela experimental foi representada por um vaso plástico preenchido com 500 cm³ de solo contaminado. Ao todo, cada experimento (uma classe de solo e uma espécie de planta) foi composto por 28 vasos, dispostos em delineamento inteiramente casualizado, sendo quatro repetições para cada tratamento.

2.2 Avaliação das variáveis biológicas

As seguintes variáveis das espécies vegetais foram avaliadas: emergência e índice de velocidade de emergência (IVE), crescimento vegetativo [altura, diâmetro do coleto, número de folhas, matéria seca da parte aérea (MSPA) e matéria seca da raiz (MSR)], teor de clorofila através do índice SPAD, trocas gasosas (taxa fotossintética, concentração interna de CO₂, taxa transpiratória e condutância estomática), respiração basal do solo (RBS), carbono da biomassa microbiana (CBM) e quociente metabólico ($q\text{CO}_2$).

Foram realizadas contagens diárias da emergência de plântulas para cálculo da porcentagem de emergência e do IVE conforme Maguire (1962).

Ao final do experimento, realizou-se a avaliação das seguintes variáveis de crescimento vegetativo: altura da parte aérea e diâmetro do coleto mensurados com régua graduada e paquímetro digital, respectivamente, contagem do número de folhas e para a determinação da matéria seca da parte aérea e das raízes, as plantas foram secas a 70° C em estufa de circulação forçada até peso constante, posteriormente, determinada a massa em balança analítica de precisão.

A estimativa do teor de clorofila foi obtida, com o auxílio de um medidor portátil de clorofila, clorofilômetro SPAD-502 (Minolta, Japão).

As medições das trocas gasosas foram realizadas no período da manhã, com o auxílio de um analisador de trocas gasosas por gás infravermelho (IRGA- Li-Cor LI- 6400XT). A câmara de led do equipamento foi programada para uma densidade de fluxo de fótons fotossinteticamente ativos (DFFFA) de 800 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ para o experimento com feijão e 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ para o com aveia. Quando a área da câmara não foi totalmente preenchida pela folha, o valor da área a ser medida foi alterado. Foram determinados os valores de taxa fotossintética, taxa transpiratória, concentração interna de CO₂ e condutância estomática.

O CBM foi estimado através do método de irradiação-extração do solo (MENDONÇA e MATOS, 2005; VANCE; BROOKS; JENKINSON, 1987). Foram utilizadas oito amostras de 20 g de solo úmido, com duplicatas de cada amostra, em que uma passou pelo processo de irradiação e a outra não. A extração da biomassa foi realizada com a adição de 50 mL de K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, acondicionados em erlenmeyer de 125 mL e agitados por 30 minutos a 120 rpm. A suspensão resultante foi filtrada em papel filtro Whatman 42 e o extrato levado para análise. O C orgânico do extrato foi determinado pelo método de digestão em meio ácido, onde foram adicionados 8 mL do extrato filtrado com 2 mL de K₂Cr₂O₇ (66,7 mmol L⁻¹), 10 mL de H₂SO₄ (concentrado) e 5 mL de H₃PO₄ (concentrado), levados para aquecimento

e digestão por cinco minutos em chapa aquecedora. O excesso de $K_2Cr_2O_7$ foi determinado por meio de titulometria com $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ($33,3 \text{ mmol L}^{-1}$), usando difenilamina (1 %) como indicador.

A RBS foi determinada utilizando o método da captura do CO_2 pelo NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). O procedimento baseia-se no acondicionamento, em pote hermeticamente fechado, 20 g de solo e 10 mL de NaOH, incubado por três dias para posterior determinação por titulometria com HCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), sendo adicionado 10 mL de $BaCl_2$ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), e utilizando três gotas de fenolftaleína (1 %) como indicador (ALEF e NANNIPIERI, 1995).

O qCO_2 foi determinado pela razão entre o C- CO_2 liberado na RBS e o CBM, segundo Anderson e Domsch (1993), relacionando o valor de CO_2 produzido por unidade de carbono da biomassa microbiana por unidade de tempo.

2.3 Quantificação do mercúrio

Após o término do cultivo, amostras de solo foram coletadas, secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Posteriormente, a concentração de Hg foi determinada conforme o método 3051A da USEPA (1998). Amostras de solo de aproximadamente 5 g de TFSA foram trituradas com auxílio de gral e pistilo de ágata e passadas em peneira de nylon de 0,15 mm de abertura. Adicionaram-se 5 mL de HNO_3 concentrado juntamente com 1 g da amostra de solo a tubos de teflon[®] (PTFE), os quais foram hermeticamente fechados e levados a forno digestor de micro-ondas. Cada bateria de análise foi composta por 24 tubos, os quais foram aquecidos a 175° C e à pressão de 0,76 MPa, em duas etapas de aquecimento, totalizando 10 minutos de digestão (USEPA, 1998). Procedimento similar foi seguido para a análise do tecido vegetal. Utilizou-se 1,0 g de matéria vegetal seco em estufa e triturado em moinho do tipo Wiley. Optou-se por este método, e não pelos métodos usuais de análise foliar, como a digestão nitro-perclórica, devido à necessidade de recipientes hermeticamente fechados para minimizar perdas de Hg por volatilização. Os teores naturais de Hg para as duas classes de solo, também foram determinados seguindo o método USEPA 3051A.

Para minimizar a perda de compostos voláteis de Hg, esperou-se que os tubos atingissem a temperatura ambiente, para proceder-se à sua abertura e conseqüente filtração do extrato. O volume final de cada extrato obtido após a filtração foi completado a 10 mL com água ultrapura. Em cada bateria de análise, foi adicionada uma amostra referência com o teor

de Hg conhecido e certificado (solo: *NIST SRM 2710a - Montana Soil*; material vegetal: *BCR 482 - Lichen*) e também uma amostra em branco para fins de controle de qualidade e cálculo do limite de detecção do método (LDM).

O LDM foi determinado pelo método proposto pela *American Public Health Association* (APHA; AWWA; WEF, 2012) (Equação 1).

$$LDM = (\bar{x} + t \times s) \times d \quad (1)$$

em que: \bar{x} é o teor médio da substância de interesse nas amostras em branco; t é o valor de Student a 0,01 de probabilidade ($\alpha = 0,01$) e $n - 1$ graus de liberdade; s é o desvio padrão das amostras em branco; d é a diluição empregada no método de digestão da amostra; e n é o número de amostras em branco utilizadas na determinação. Utilizaram-se sete amostras em branco para cálculo do LDM para as análises feitas pelo método USEPA 3051A.

A determinação dos teores de Hg foi feita empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por geração de hidretos (*FI-MH-AAS Flow Injection Mercury Hydride Analyses in Atomic Absorption Spectrophotometry*) em célula de quartzo, modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer, com lâmpadas sem eletrodos (“Electrodeless discharge lamps”) para Hg (PENHA et al., 2017).

Com base na concentração de Hg na parte aérea e na produção de matéria seca, foram calculadas as quantidades acumuladas, pela equação 2:

$$QA = C \times MS \quad (2)$$

em que: QA é a quantidade acumulada em $\mu\text{g vaso}^{-1}$; C é a concentração na parte aérea em mg kg^{-1} ; e MS é a matéria seca da parte aérea produzida, em g vaso^{-1} .

2.4 Análises estatísticas

As variáveis biológicas foram submetidas à análise de variância (ANOVA) ($p < 0,05$), seguindo-se a análise de regressão ($p < 0,05$) pelo software SISVAR (FERREIRA, 2008).

Utilizando-se o programa Estatística Stat Scott 7.0, os valores de ECx foram calculados por modelos de regressão não lineares, que normalmente se adequam a explicar o comportamento dos dados, como os log exponencial, gompertz, hormese e logístico. Foi

utilizado o modelo que apresentou maior valor de R^2 e significância de 95%. Estes modelos estatísticos foram utilizados apenas para o conjunto de dados caracterizado por tendências decrescentes dos valores de EC_x (EC, 2005; ROCHELEAU et al., 2010).

A partir dos valores de EC_{10} calculados foram derivados os valores de HC_5 a partir das curvas de distribuição da sensibilidade de espécies (DSE) construídas no software ETX 2.0 (VAN VLAARDINGEN et al., 2004). A cada valor de HC_5 foi adicionado o valor de referência de qualidade (VRQ) para o Hg ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$), já determinado, e assim foi obtido o valor de prevenção (VP) para as classes de solo utilizadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação das variáveis biológicas

Embora as duas espécies testadas sejam consideradas sensíveis a elementos-traço, observou-se que houve diferenças no grau de sensibilidade, devido a características genéticas intrínsecas de cada espécie. Estas que podem propiciar diferenciações na fisiologia da planta, como a capacidade de absorção de água e nutrientes, permeabilidade da parede celular, trocas gasosas e capacidade de armazenamento de elementos-traço fora de compartimentos celulares ativos.

No presente estudo, as plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf contaminados com doses crescentes de Hg, não apresentaram respostas significativas com relação a emergência (FIGURA 1). Contudo, vários trabalhos relacionam a presença de Hg a lesões nas sementes, reduzindo sua viabilidade devido à diminuição da taxa de respiração, dos níveis totais de nitrogênio, açúcar, DNA e RNA em embriões (NAG; PAUL; MUKHERJI, 1989). O fato pode ser explicado por o Hg agir diretamente no embrião da semente ou no endosperma, interferindo nas pontes -SH (grupos sulfidril / tiol) e formando -S-Hg-S- e essa alteração afetar o crescimento do embrião, uma vez que esses tecidos são ricos em pontes -SH (AZEVEDO e RODRIGUEZ, 2012; PATRA e SHARMA, 2000).

Com base nos dados referentes à emergência, pode-se obter o índice de velocidade de emergência (IVE), este índice pode ser afetado por vários fatores, como as características da espécie e do solo. Considerando as duas espécies, observa-se que o feijão apresentou uma maior velocidade de emergência que a aveia e que também é o mais afetado pelas doses crescentes de Hg aplicadas (FIGURA 1). As características fisiológicas da espécie feijão são

as responsáveis por este comportamento, como a maior reserva nutricional, absorção de água e permeabilidade da parede celular.

Segundo menciona Adriano (2001), a porcentagem de emergência de cebolas não foi afetada nem mesmo por concentrações de Hg de 100 mg kg^{-1} no solo. Porém, em concentrações de 50 mg kg^{-1} , reduções na emergência foram observadas em espécies mais sensíveis, como alfafa e cenoura. A maioria das dicotiledôneas aparenta ser mais sensível ao Hg no solo que as monocotiledôneas.

Os resultados das variáveis de crescimento vegetativo variaram conforme a espécie e a classe de solo, apresentando em sua maior parte, um comportamento decrescente em função do aumento das doses de Hg aplicadas.

A altura da parte aérea das duas espécies foi afetada significativamente pelo aumento na dose de Hg, em ambas as classes de solos (FIGURA 2). A maior redução da altura das plantas (60 %) é observada na espécie de feijão cultivada no LVAd, quando compara-se o controle com a dose mais elevada de Hg (80 mg kg^{-1}). O diâmetro do coleto foi uma variável pouco responsiva ao Hg (FIGURA 2). Já o número de folhas apresentou decréscimo significativo com as doses de Hg aplicadas, com exceção do feijão cultivado no LVdf (FIGURA 3).

A variável matéria seca das plantas demonstrou ser muito responsiva ao aumento da concentração de Hg. Em ambos os solos, aveia e feijão apresentaram reduções significativas da matéria seca da parte aérea (MSPA) e da raiz (MSR). Na maior dose de Hg aplicada (80 mg kg^{-1}), as reduções foram superiores a 50 e 75 %, para MSPA e MSR, respectivamente, em relação aos controles (FIGURA 4), chegando a perda na MSPA de 70 % e quase de 100 % para a MSR, quando o feijão foi cultivado no LVAd. Neste caso, a perda foi tão elevada para a MSR que não foi possível mensurar a massa.

A redução nas variáveis de crescimento vegetativo se deve ao fato do Hg ser um elemento tóxico às plantas e fitodisponível, proporcionando a alteração do metabolismo. Dentre as alterações, acredita-se que a afinidade do Hg aos grupos sulfidril é a reação chave na interrupção de alguns processos metabólicos das plantas (KABATA PENDIAS, 2011), como a síntese de proteínas nas folhas, com atraso de crescimento e senescência prematura (CHEN, 2013).

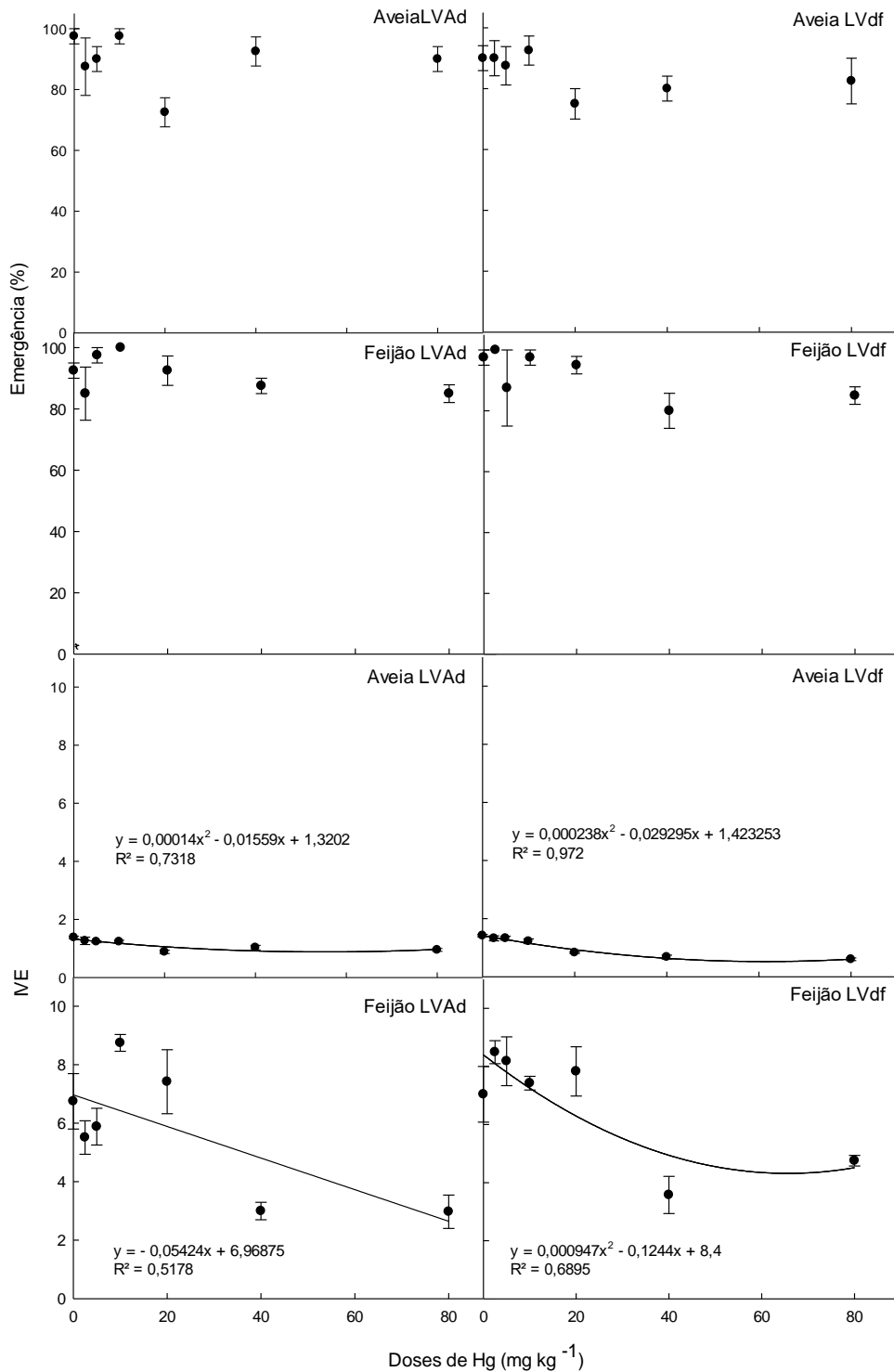
O Hg pode ocasionar mudanças na permeabilidade da membrana celular, reagir com grupos fosfatos ativos ADP ou ATP, substituir íons essenciais e atribuir estresse oxidativo às plantas (AZEVEDO e RODRIGUEZ, 2012; PATRA e SHARMA, 2000). E embora o Hg esteja fortemente ligado a aminoácidos de várias enzimas e proteínas, especialmente proteínas

ricas em S, parece ser facilmente transportado dentro das plantas. Nas raízes está associado a moléculas de alto peso (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015).

Para a estimativa do teor de clorofila através do índice SPAD, observa-se que, quando significativo, à medida que se aumenta as concentrações de Hg, ocorre redução no teor da clorofila (FIGURA 5), pelo fato do Hg agir diretamente no metabolismo da planta. É preciso salientar que ela é apenas uma estimativa. Portanto, talvez seja necessária uma análise mais detalhada para poder inferir sobre o efeito do Hg no teor de clorofila.

As variáveis relacionadas às trocas gasosas (taxa fotossintética, concentração interna de CO₂, condutância estomática e taxa transpiratória) apresentaram comportamento variado quando submetidas a diferentes concentrações de Hg no solo.

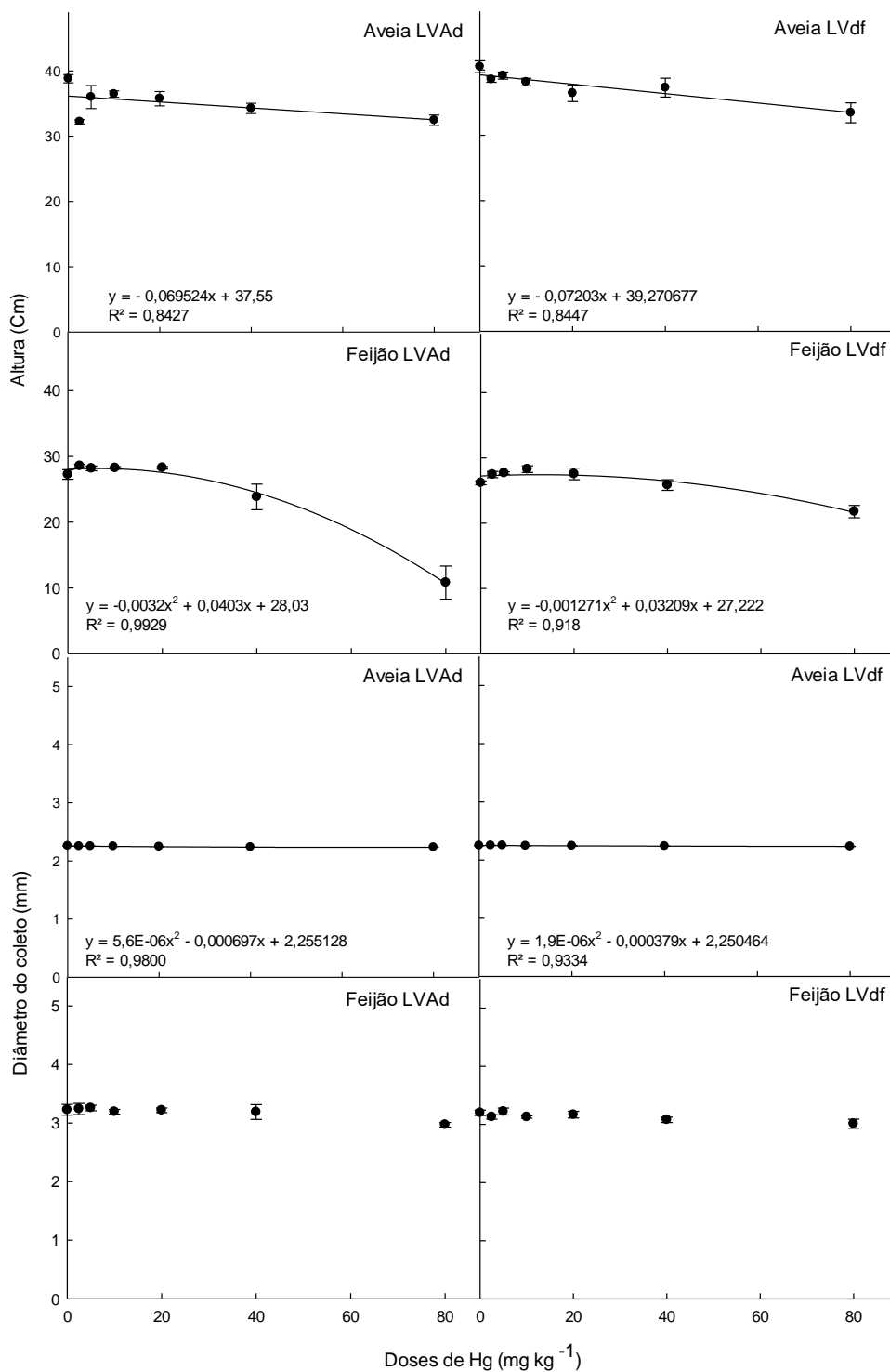
Figura 1 - Emergência e índice de velocidade de emergência (IVE) de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

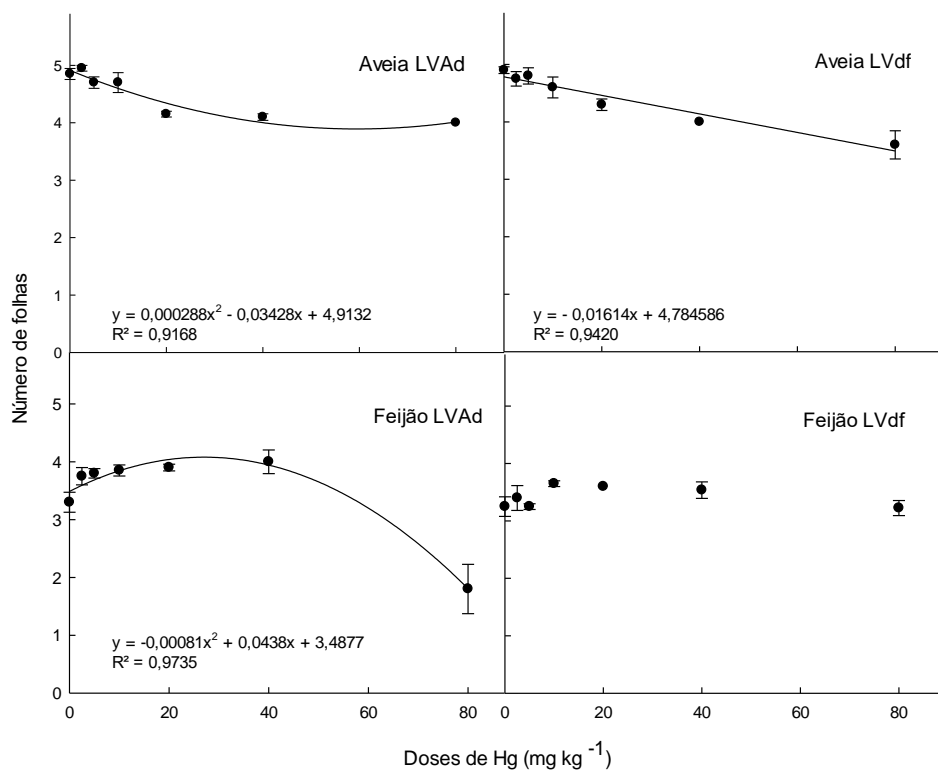
Figura 2 - Altura e diâmetro do coleto de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

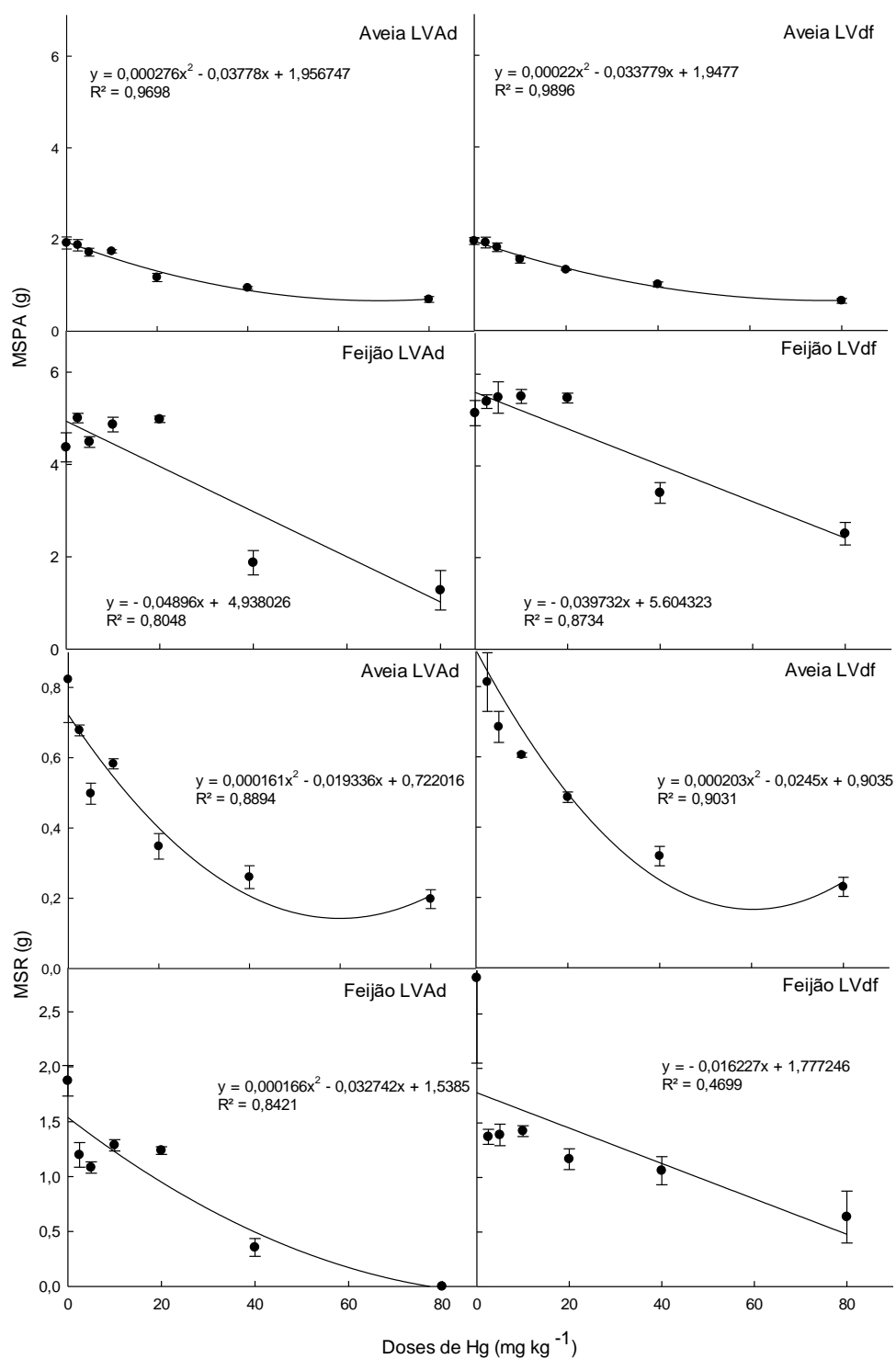
Figura 3 - Número de folhas de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

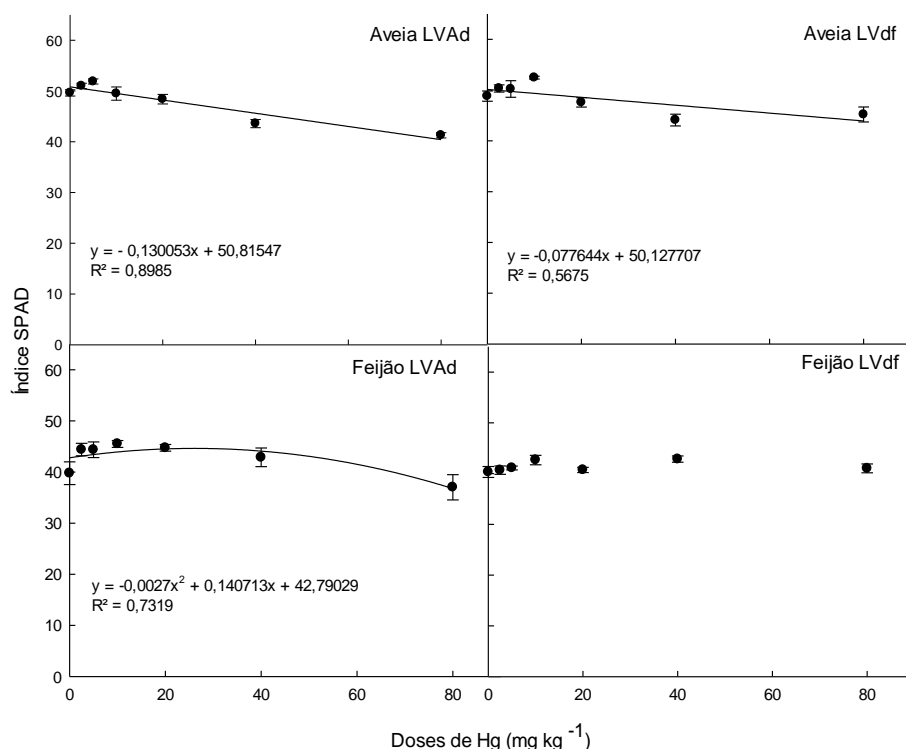
Figura 4 - Matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR) de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Figura 5 - Índice SPAD de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

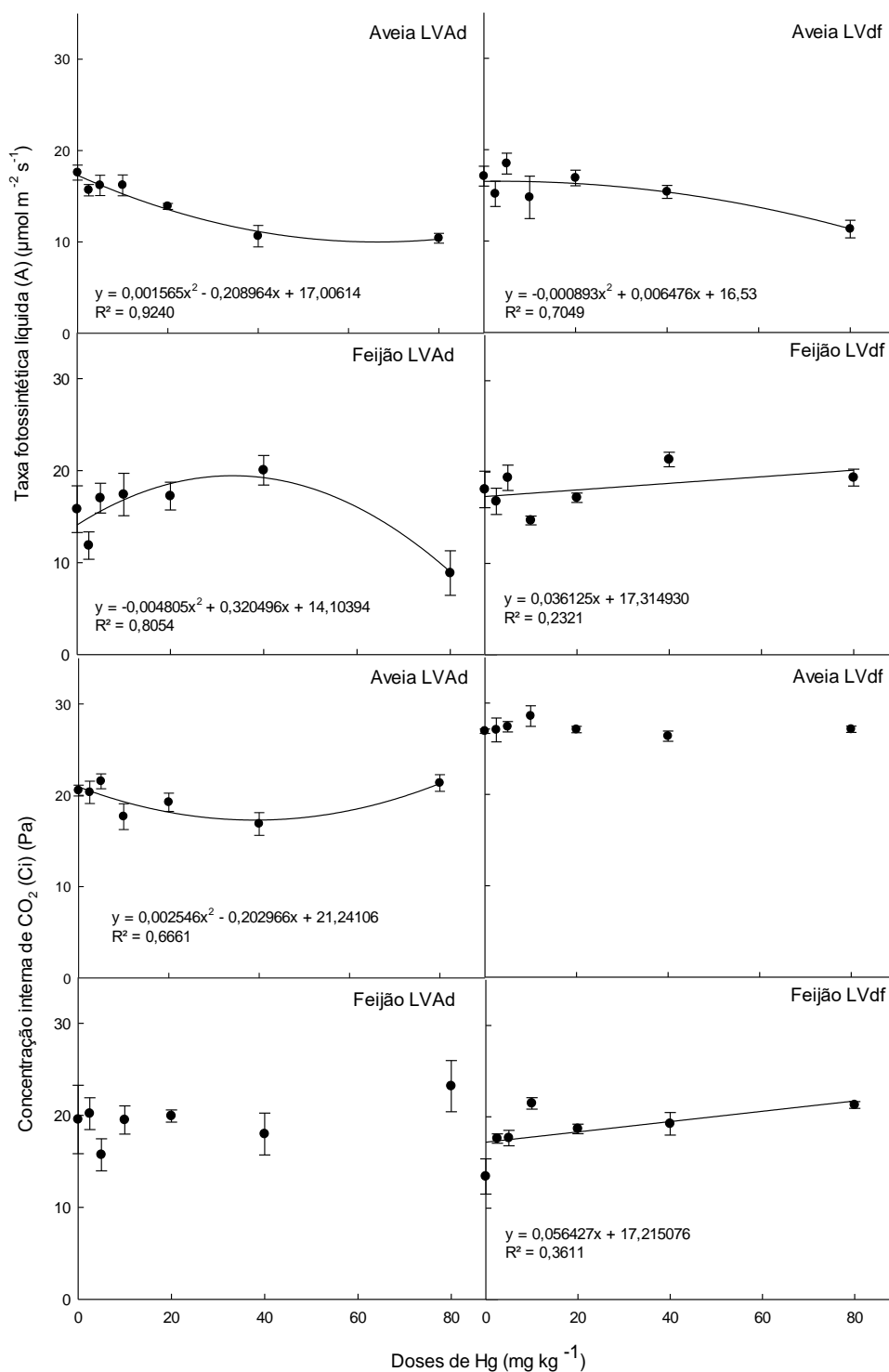
Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

As taxas de fotossíntese líquida decresceram com o aumento da concentração de Hg no LVAd para as duas espécies (FIGURA 6). No LVdf, a diminuição foi menor. Quando as espécies foram cultivadas no LVAd, os controles de aveia e feijão apresentaram taxas de fotossíntese líquida em média 18 e 16 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, enquanto que na dose de Hg de 80 mg kg^{-1} foi de 10 e 9 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, com redução média de 42 %. No LVdf, as plantas controle de aveia e feijão apresentaram em média 17 e 18 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, enquanto que na dose de Hg de 80 mg kg^{-1} foi de 11 e 19 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Com redução, de 34%, apenas na espécie aveia. A redução da eficiência fotossintética na presença de Hg pode ser uma consequência da inibição da síntese de clorofilas, devido à inibição da atividade da enzima delta-aminolevulinato desidratase (δ -ALA-D). A δ -ALA-D é sensível ao Hg porque contém grupos -SH em sua estrutura. Estes possuem alta afinidade com este metal (MORSCH et al., 2002).

A concentração interna de CO_2 para as espécies de aveia e feijão mostrou-se uma variável menos responsiva. A aveia cultivada no LVAd e o feijão no LVdf apresentaram respostas significativas, com aumento da concentração interna de CO_2 nas espécies (FIGURA 6).

As variáveis condutância estomática e taxa transpiratória foram afetadas significativamente pelo aumento na dose de Hg (FIGURA 7). A condutância estomática decresceu para as espécies aveia cultivada no LVAd e LVdf e feijão cultivado no LVAd. Porém, o feijão cultivado no LVdf apresentou efeito contrário, com aumento da condutância estomática. A taxa transpiratória foi afetada significativamente pelas doses de Hg, mas não se mostrou muito diferente da média apresentada no tratamento controle, quando compara-se com a maior dose aplicada (80 mg kg^{-1}) para as duas espécies e as duas classes de solo (FIGURA 7). Contudo, é observado que o íon Hg^{+2} liga-se com as proteínas dos canais de água (aquaporinas), causando uma obstrução física do fluxo de água (MAGGIO e JOLY, 1995) e, conseqüentemente, afetando a transpiração das plantas. Como observaram Zhang e Tyerman (1999), em que neste caso, o Hg inibiu a captação de água via aquaporinas da membrana plasmática de vegetais.

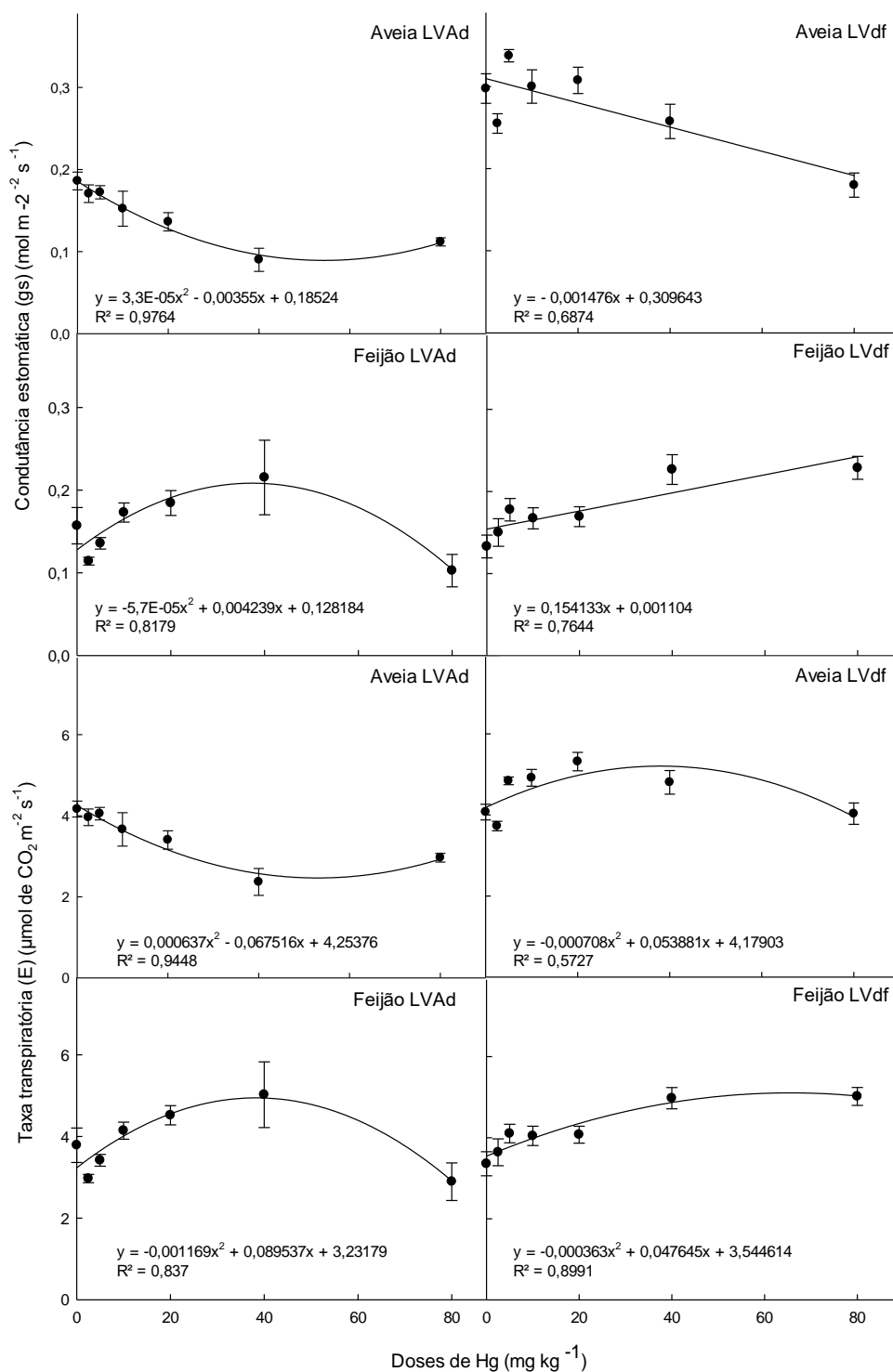
Figura 6 - Taxa fotossintética líquida e concentração interna de CO₂ de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Figura 7 - Condutância estomática e taxa transpiratória de plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

A partir da avaliação dos atributos biológicos do solo conforme este estudo pode-se observar que a disponibilidade do Hg é dependente da classe de solo e da espécie de planta cultivada. No cultivo de feijão, o CBM apresentou reduções nas maiores doses de Hg (FIGURA 8). Os resultados foram ajustados ao modelo de regressão linear e observa-se uma diminuição de 82 e 49 % para LVAd e LVdf, respectivamente, ao serem comparados o controle e a dose de 80 mg kg⁻¹ de Hg. A diminuição do CBM pode ser atribuída aos efeitos tóxicos do Hg em microrganismos, uma vez que esse elemento possui forte afinidade pelos grupos sulfidríla das proteínas (ROBINSON e TUOVINEN, 1984; VELASCO et al., 1999).

Os teores de CBM nos solos sem a adição de Hg, tratamentos controles, foram 282 e 468 de mg C kg⁻¹ de solo seco para o LVAd e LVdf, respectivamente. Esse valor diferenciado para cada classe de solo pode ser decorrente de características intrínsecas ao solo, como por exemplo, o teor de matéria orgânica, que foi maior no LVdf (TABELA 2). Com o aumento na dose de Hg, contudo, houve perdas de CBM em ambos os solos com diminuições médias semelhantes para os dois solos (FIGURA 8). Observando-se que a cada mg/kg de Hg aplicado, ocorre uma redução do CBM em 3,08 e 2,95 mg C kg⁻¹ para o LVAd e LVdf, respectivamente.

A perda do CBM foi maior no LVAd que no LVdf (FIGURA 8). Essa resposta de diminuição do C microbiano pode ser atribuída a diversos fatores, mas principalmente ao menor teor de argila deste solo, uma vez que a maior parte do Hg adicionado ao solo pode ficar adsorvido na superfície das argilas. Estudos sugerem que em solos da região do sudeste do Brasil, o teor de argila e pH mostraram-se mais importantes na disponibilidade de Hg (SOARES et al., 2015). Várias pesquisas avaliaram os efeitos de outros elementos-traço na diminuição do CBM em ambientes contaminados (ARAÚJO; MONTEIRO; ABARKELI, 2003; DIAS JÚNIOR et al., 1998; SANTOS et al., 2015b; VÁSQUEZ MURRIETA et al., 2006), assim como relatos de estudos com Hg (CASUCCI; OKEKE; FRANKENBERGER, 2003).

Quando foi feito o cultivo da aveia, não observaram-se alterações significativas no CBM, como para o cultivo do feijão. Possivelmente esse fato pode ser explicado pelas respostas diferenciadas das populações microbianas a aplicação do Hg, assim como as alterações causadas no solo a partir dos exsudados liberados pelas plantas, que podem selecionar e/ou favorecer uma microbiota específica. Além disso, a população microbiana desenvolvida quando a aveia foi cultivada pode ter se adaptado ao contaminante, como observado por Rasmussen e Sorensen (2001), em que populações bacterianas heterotróficas aumentaram em solos contaminados com Hg. Os autores descreveram que esse crescimento

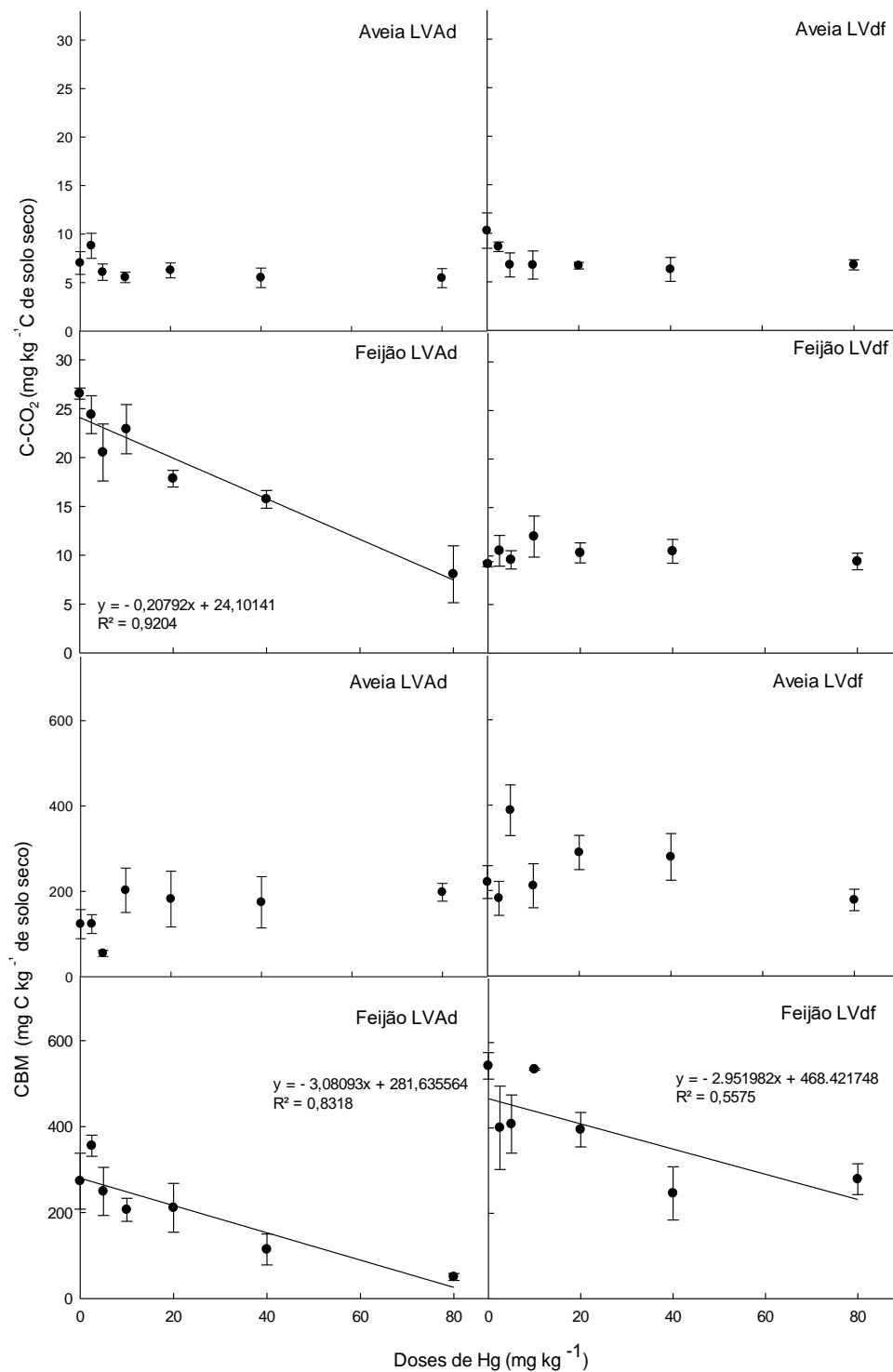
na população microbiana pode ser atribuído à morte e lise celular, que libera compostos e nutrientes, dos organismos sensíveis ao Hg, e impulsionam o crescimento de populações heterotróficas que são resistentes ao Hg, e assim, podem aumentar sua densidade no solo.

Ao ser avaliada a RBS sob aplicações de doses de Hg, apenas o feijão cultivado no LVAd apresentou resultados significativos, sendo o comportamento ajustado ao modelo de regressão linear. Observou-se uma diminuição de 40 % da RBS na maior dose aplicada, quando comparada ao controle (FIGURA 8). A RBS é dependente do CBM. Portanto, diminuições na biomassa microbiana acarretam em menor quantidade de CO₂ liberado. O fato de somente o LVAd apresentar tal comportamento mostra como o teor de argila e matéria orgânica podem contribuir significativamente na adsorção do Hg e consequente diminuição da sua biodisponibilidade.

Como os microrganismos do solo quando a espécie feijão foi cultivado no LVAd foram os mais sensíveis, considerando os atributos biológicos do solo analisados neste estudo, para o qCO_2 também observa-se mudanças significativas, apresentando acréscimo de 80 %, com comportamento linear (FIGURA 9). O qCO_2 reflete a eficiência na utilização do C pela biomassa, sendo esta mais eficiente quanto menos CO₂ é liberado pela respiração (MOREIRA e SIQUEIRA, 2006). Esse comportamento se assemelha ao verificado por Dias Júnior et al. (1998), que estudaram atributos biológicos de solos de áreas de rejeito de mineração de zinco e verificaram os maiores valores de qCO_2 nos ambientes contaminados por metais. Dessa maneira, locais em condições mais estressantes, como a contaminação por metais, tendem a apresentar maiores valores de qCO_2 .

A inibição dos índices de atividade microbiana do solo pode ser atribuída a efeitos diretos do Hg na desativação de reações enzimáticas (GUSTIN; TAYLOR; LEONARD, 1994) em enzimas hidrolíticas livres no solo (MÜLLER et al., 2001), e complexação com o substrato (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015).

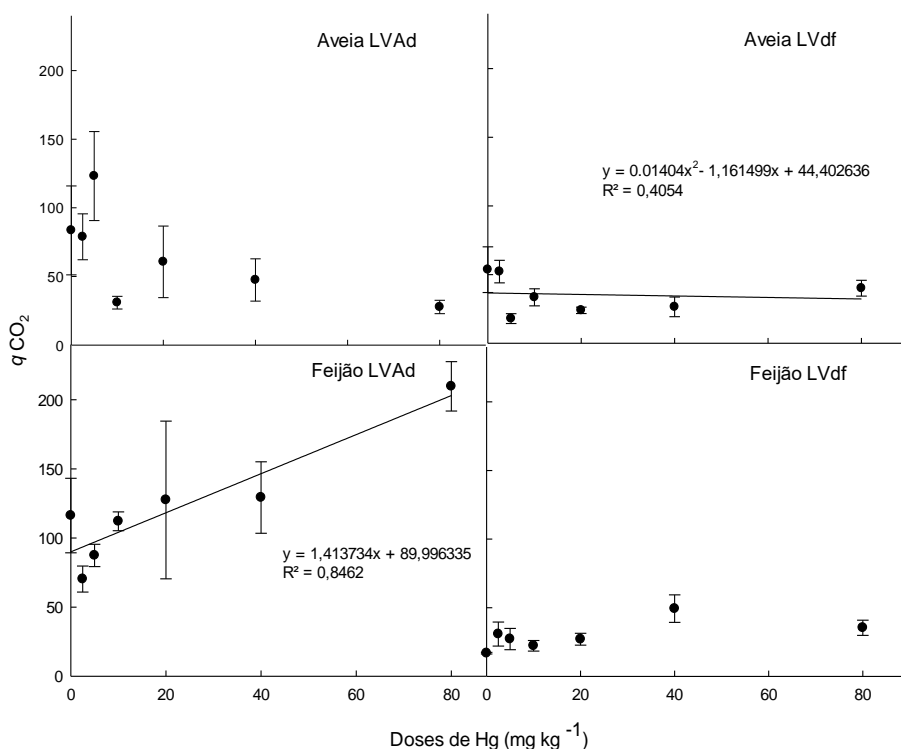
Figura 8 - Respiração basal do solo (C-CO₂) e carbono da biomassa microbiana (CBM) no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg, após o cultivo de aveia e feijão.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Figura 9 - Quociente metabólico (qCO_2) no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg, após o cultivo de aveia e feijão.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Ressalta-se, portanto, o quanto os microrganismos do solo são sensíveis à exposição ao Hg, podendo ser utilizados como indicadores de resposta aos teores desse elemento no solo. Contudo, deve-se salientar a alta variabilidade nas respostas em dados de ecologia e por isso, é necessário cautela na verificação dos resultados e tomada de decisões. Mesmo quando as variáveis analisadas apresentaram comportamento significativo e linear às doses de Hg aplicadas, não foi possível estimar o ECx. Os dados não foram validados para este teste estatístico, por motivo de alta variabilidade.

3.2 Quantificação do mercúrio

Os teores naturais de Hg nas classes de solos utilizadas e após o experimento e os teores na parte aérea das plantas foram determinados pelo método USEPA 3051A. O LDM calculado para foi de 0,0221 mg kg⁻¹, com a utilização de sete amostras em branco. A

determinação dos teores de Hg dos materiais certificados, *NIST SRM 2710a - Montana Soil* e *BCR 482 - Lichen*, foram de 87 e 100 % para solo e material vegetal, respectivamente. Considera-se que a porcentagem de recuperação é aceitável quando está entre 80 e 120 % (HIBBERT, 1999).

Segundo Minas Gerais (2011), o VRQ para Hg em solos do Estado de Minas Gerais é de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, mas é observado que os teores naturais de Hg são muito variáveis ($0,02$ a $4,33 \text{ mg kg}^{-1}$). Essa variabilidade foi verificada pelo grupo coordenado pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), que definiu os VRQs para os teores de elementos-traço nos solos mineiros (MELLO e ABRAHÃO, 2013). Para as classes de solo utilizadas neste estudo, os teores naturais de Hg encontrados foram de $0,209 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,216 \text{ mg kg}^{-1}$ para o LVAd e LVdf, respectivamente. Desse modo, os solos utilizados possuem níveis de Hg acima do VRQ presente na legislação do Estado de Minas Gerais, mas, contudo, os valores estão dentro do permissível para que o solo possa suprir suas principais funções, ou seja, abaixo do valor de prevenção ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

No presente estudo, após a aplicação de doses crescentes de Hg, é observado um comportamento diferenciado entre as classes de solos e as espécies de plantas, como foi apresentado na avaliação das variáveis biológicas. O fato é explicado aos teores de Hg no solo e na parte aérea serem diferenciados, tanto entre classe, quanto entre espécie (FIGURA 10). Sabe-se que a dinâmica do Hg no solo depende muito da sua forma química e das características do solo, como a capacidade de troca catiônica (CTC), pH, teor de argila, potencial de oxirredução, aeração, temperatura, atividade microbiana, competição com outros íons pelos sítios de adsorção e quelação. Sendo que, as espécies de plantas também interferem em seu comportamento, liberando ácidos orgânicos (exsudados) específicos. Estas estão entre os componentes mais reativos com os metais no solo, pois selecionam e/ou favorecem uma população microbiana, que pode ou não participar nos processos biogênicos de transformação do Hg. Os exsudatos liberados pelas plantas também podem acidificar a rizosfera e interferir na absorção de Hg pelas plantas e sorção deste e de outros elementos no solo (ALLOWAY, 2013; KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015; MARCHI; GUILHERME; CHANG, 2011; McBRIDE, 1994). Portanto, o comportamento observado foi o esperado.

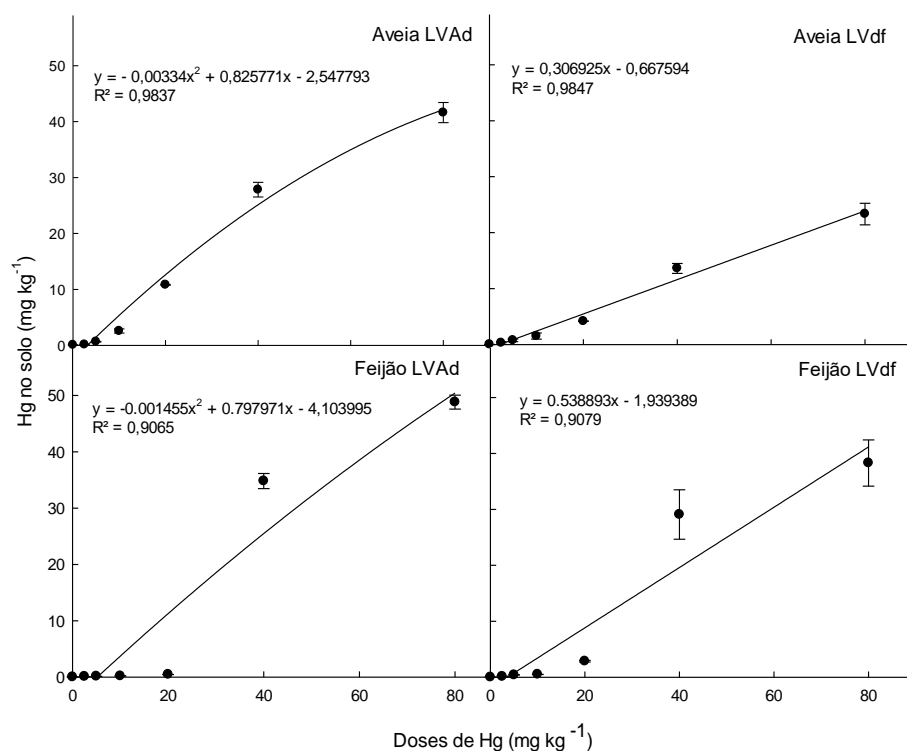
A adição de Hg até 20 mg kg^{-1} , provocou pequeno aumento na concentração de Hg no solo (FIGURA 10), quando compara-se com as doses de 40 e 80 mg kg^{-1} , que proporcionam aumentos superiores. O fato é explicado principalmente pela diminuição da biomassa das plantas, acarretando em menor absorção radicular do Hg da solução do solo. Além disso, ao decréscimo do CBM, considerando que processos bióticos podem transformar o Hg^{2+} presente

no solo para espécies voláteis, sendo que a forma Hg^0 é a predominante, cerca de 90 % (LEOPOLD; FOULKES; WORSFOLD, 2010). Desse modo, é importante considerar as concentrações de Hg determinadas ao fim do experimento como as concentrações que estavam expostas às plantas durante todo o cultivo.

O LVAd possivelmente proporcionou maiores teores de Hg para absorção pelas plantas, quando comparado ao LVdf (FIGURA 11). Esse comportamento se justifica pela presença de maior número de variáveis que contribuem para a retenção do Hg no LVdf, com destaque para a matéria orgânica que exerce grande influência na retenção do Hg no solo (OLIVEIRA et al., 2011). Todavia, a retenção de Hg pela matéria orgânica é determinada pelo tipo de matéria orgânica presente no horizonte superficial e não simplesmente pelo teor total dela, em razão de grupos sulfidril (-SH), de altíssima afinidade pelo Hg (RAVICHANDRAN, 2004). Contudo, Soares et al. (2015) observaram em 14 classes de solos do sudeste do Brasil que o pH e o teor de argila são as características mais importantes para a concentração de Hg nos solos dessa região e, secundariamente, a CTC. Desse modo, pode-se atribuir a retenção de Hg nos solos em geral, ao teor de argila, teor e tipo de matéria orgânica, pH, teor e tipo da população microbiana, espécies de plantas cultivadas, presença de ligantes contendo S e potencial de oxirredução.

Vale ressaltar, que ao final do experimento o pH não apresentou valores diferenciados entre os tratamentos, permanecendo na faixa de 6. Para o cultivo da aveia a média foi de $6,11 \pm 0,41$ e $6,52 \pm 0,21$ para o LVAd e LVdf, respectivamente e para o feijão $6,49 \pm 0,55$ e $6,49 \pm 0,16$ para o LVAd e LVdf, respectivamente.

Figura 10 - Teores de Hg no LVAd e LVdf após o cultivo de aveia e feijão com doses crescentes de Hg.

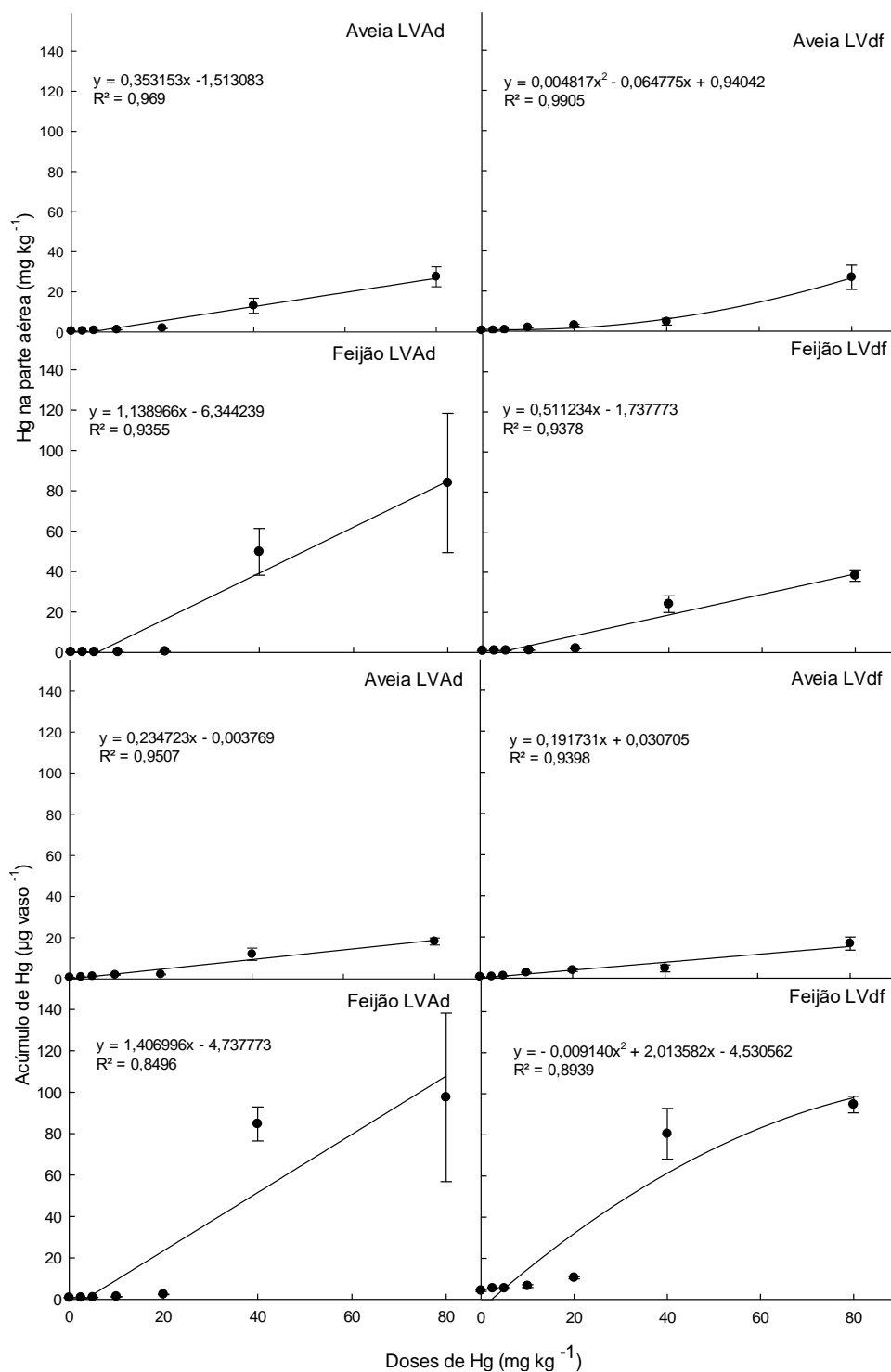


Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

A acumulação de Hg em plantas terrestres aumenta com o aumento da concentração de Hg no solo (BOENING, 2000), o fato é confirmado neste estudo (FIGURA 11), com significativo aumento no teor e o acúmulo de Hg na parte aérea das plantas. Os maiores teores no solo encontrados nos tratamentos de 40 e 80 mg kg⁻¹, proporcionaram maiores teores e acúmulo de Hg na parte aérea. A espécie feijão apresentou maior acúmulo de Hg, quando comparada a espécie aveia. A classe de solo tem uma importância considerável neste processo, já que o alto teor de matéria orgânica e o maior teor de argila resultam em menor absorção do Hg.

Figura 11 - Teores e acúmulo de Hg em plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.



Legenda: As barras representam o erro padrão da média (n=4).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

A diferença entre as espécies é devido as táticas diversas em resposta a toxicidade do metal, que inclui imobilização, exclusão, quelação e compartimentação dos íons metálicos e expressão das respostas gerais ao estresse. Assim, uma vez que um metal pesado entra na célula da planta, as estratégias para o sequestro do metal no vácuolo são ativadas, para que possa ser removido dos compartimentos celulares ativos e do citosol, onde as atividades metabólicas são mais sensíveis. Desse modo, o maior compartimento do vacúolo nas plantas, parece ser um reservatório de armazenamento adequado para acumulação de metais pesados (GUPTA; CORPAS; PALMA, 2013).

O Hg e seus compostos são absorvidos por raízes e translocados, dentro de certas limitações, para outras partes da planta, sendo este comportamento já demonstrado para diversas plantas de interesse comercial e espécies arbóreas. Além disso, existem evidências da translocação de Hg de algumas partes de plantas para outras partes. Em geral, a biodisponibilidade do Hg no solo para plantas é baixa e existe uma tendência de se acumular nas raízes, ou seja, as raízes servem como barreira para a transferência para a parte aérea (ADRIANO, 2001).

Concentrações muito altas de Hg foram encontradas nas raízes de alfafa, acima de 133 mg kg^{-1} , de várias formas de Hg, em comparação com $< 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas. Em solução nutritiva com concentrações de acetato fenilmercúrico de 0,06 a $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$, as raízes de mudas de feijão acumularam cerca de 10 mg kg^{-1} de Hg (ADRIANO, 2001). Contudo, a análise de teores de elementos, como o Hg nas raízes de plantas é dificultada pela perda de raízes durante a separação com o solo, subestimando, assim, os valores. Por outro lado, esta medição pode ser também superestimada, pelo fato de partículas de solo contaminado com Hg ficarem aderidas às raízes. Desse modo, optamos por não realizar a determinação do Hg nas raízes das plantas.

A elevada fitotoxicidade das plantas quando cultivadas no LVAd também é confirmada visualmente (FIGURA 12). Como as plantas de feijão foram as mais sensíveis, fica mais evidente a toxicidade do Hg às plantas. Durante o experimento observaram-se inibição do crescimento, clorose e necrose das folhas e senescência prematura.

Figura 12 - Fitotoxicidade do Hg em plantas de feijão cultivadas no LVAd (A) e LVdf (B) com a dose de 80 mg kg⁻¹ de Hg.



Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

3.2 Determinação do ECx

A determinação do ECx é realizada para se observar os danos que causam x % de redução em determinada variável. Os valores de ECx de diferentes espécies podem ser agrupados em uma distribuição de sensibilidade de espécies (DSE) e nesta é derivada a concentração máxima de uma substância que proteja uma dada proporção dos indivíduos expostos ao poluente, que causam risco em x % das espécies, como por exemplo o HC5, isto é, 5% do total das espécies podem ser afetadas e 95 % estão “protegidas”, sendo a mais comumente aceita (POSTHUMA; SUTER II; TRAAS, 2001).

Neste trabalho, optamos por utilizar o EC10 (concentração efetiva que causam danos em 10% dos organismos testados), devido ao comportamento das variáveis avaliadas e o elevado nível de toxicidade do Hg. Estudos semelhantes estão em início no Brasil e a maioria deles utilizaram-se de valores EC50 (ALEXANDRINO; ALVARENGA, 2014; CÂNDIDO, 2017; MARQUES, 2015; SANTOS, 2015a; TEODORO, 2016) para a derivação de valores de prevenção (VPs) em solos. Contudo, para a derivação do HC5 no software ETX 2.0 pode-se partir de valores NOEC, EC10 e EC50 (VAN VLAARDINGEN et al., 2004). Na Tabela 3 são apresentadas as médias dos valores de EC10, seus limites de confiança e valor do R² dos modelos matemáticos.

Das diversas variáveis biológicas obtidas neste trabalho, apenas algumas apresentaram normalidade. O baixo índice de aproveitamento também foi observado por Alexandrino (2014), Alvarenga (2014), Cândido (2017), Marques (2015), Santos (2015a) e Teodoro (2016). Destacando a importância de se utilizar o máximo possível de variáveis biológicas e adequadas a este estudo, isto é, com redução nas respostas, quando expostas ao poluente.

Como a intenção é a derivação de valores preventivos, torna-se necessário a utilização de variáveis sensíveis, que antecedam os sintomas visuais e que tenham correlação com o desenvolvimento vegetal. Neste trabalho, optou-se por adicionar a avaliação dos atributos biológicos do solo. Esta é complexa, visto o comportamento variável que apresentam em decorrência da influência de fatores externos, bem como intrínsecos da população microbiana e da espécie de planta cultivada. Com isso, os resultados podem não atingir significância estatística, o que impede a obtenção de valores de ECx aceitáveis, dificultando a aplicação destas variáveis em estudos ecotoxicológicos. Contudo, como são variáveis sensíveis a poluentes, como apresentado neste trabalho, sua utilização é de extrema importância em trabalhos que envolvam avaliação de risco ecológico, como a determinação de VPs para elementos-traços em solos.

Tabela 3 - Resultados dos EC10 (concentração efetiva que reduz em 10% os efeitos das variáveis analisadas) gerados a partir de testes fitotóxicológicos em plantas de aveia e feijão cultivadas no LVAd e LVdf com doses crescentes de Hg.

Solo	Espécie	Variável analisada	EC10 (mg kg⁻¹)	R²	Modelo
LVAd	Aveia	Altura	29,5 (9,05 - 50,0)	0,8669	Gompertz
LVAd	Aveia	Número de folhas	16,7 (0,16 - 33,2)	0,8455	Logístico
LVAd	Aveia	MSPA	4,22 (0,48 - 7,97)	0,9247	Logístico
LVAd	Aveia	Índice SPAD	34,2 (18,4 - 50,0)	0,8941	Logístico
LVAd	Feijão	IVE	32,9 (20,6 - 45,1)	0,7381	Hormeses
LVAd	Feijão	Número de folhas	54,6 (46,9 - 62,3)	0,9407	Hormeses
LVAd	Feijão	MSPA	25,84 (13,63 - 38,05)	0,8869	Logístico
LVAd	Feijão	Taxa fotossintética	68,98 (42,88 - 95,09)	0,6495	Logístico
LVdf	Aveia	IVE	3,66 (0,15 - 7,16)	0,9188	Logístico
LVdf	Aveia	Número de folhas	15,4 (1,02 - 29,9)	0,8692	Gompertz
LVdf	Aveia	MSPA	4,65 (1,44 - 7,86)	0,9521	Logístico
LVdf	Aveia	Índice SPAD	59,3 (15,4 - 103)	0,6339	Logístico
LVdf	Aveia	Taxa fotossintética	47,8 (6,63 - 89,0)	0,5747	Logístico
LVdf	Aveia	Condutância estomática	37,3 (12,7 - 61,9)	0,7478	Logístico
LVdf	Feijão	Altura	57,1 (43,3 - 71,0)	0,8697	Hormeses
LVdf	Feijão	MSPA	21,60 (11,02 - 32,18)	0,9072	Logístico

Legenda: Dados que seguiram distribuição normal e foram significativos a 5% de probabilidade para regressões não lineares; os valores entre parênteses representam o limite inferior e superior da estimativa.

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Como pode ser observado na Tabela 3, o modelo logístico foi o que melhor se ajustou aos dados referentes às espécies de aveia e feijão.

Buch et al. (2017) estudaram a toxicidade de Hg às espécies de organismos do solo *Eisenia andrei* (vermelha-da-califórnia) e *Pontoscolex corethrurus* (minhoca-mansa) em um Cambissolo Háplico Tb distrófico (CXbd) do Estado do Rio de Janeiro e observaram o quanto esses organismos são sensíveis ao Hg. Desse modo, partindo-se do fato que as características climáticas do local de amostragem do solo não são discrepantes da realizada neste estudo e da escassez de estudos sobre o comportamento do Hg em solos tropicais, é relevante a adição dos resultados encontrados por Buch et al. (2017) a este trabalho, para se identificar os valores mais preventivos possíveis.

3.2 Derminação do HC5 e do valor de prevenção

Por meio do programa ETX 2.0 (VAN VLAARDINGEN et al., 2004) e dos EC10 calculados referentes às variáveis biológicas de cada espécie (aveia e feijão) foi determinada a distribuição de sensibilidade para as variáveis biológicas e os valores de HC5, para se inferir sobre os possíveis VPs que protegeriam as espécies aveia e feijão, com relação às variáveis avaliadas, quando cultivadas no LVAd e LVdf. Vale ressaltar que, com a utilização dos valores de EC10, a curva de sensibilidade é deslocada para a esquerda, pois estes atribuem menores concentrações que ocasionam risco, quando comparados aos valores de EC50.

A partir dos valores de HC5 derivados somados ao valor de referência de qualidade (VRQ) do Estado de Minas Gerais ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$), encontrou-se um possível VP para as espécies aveia e feijão em cada solo.

Ressalta-se que a DSE é uma distribuição estatística que descreve a variação entre um conjunto de espécies em toxicidade de um determinado poluente. É estimada a partir de uma amostra de dados de toxicidade e visualizada como uma função de distribuição cumulativa. É evidente que o número de dados é altamente importante para a derivação da DSE e as para conclusões baseadas nela. Quando as DSE são utilizadas para espécies de plantas é recomendado o uso de espécies pertencentes a seis famílias diferentes, com quatro espécies dicotiledôneas e duas monocotiledôneas, para melhor representação do reino vegetal (OECD, 2006; POSTHUMA; SUTER II; TRAAS, 2001).

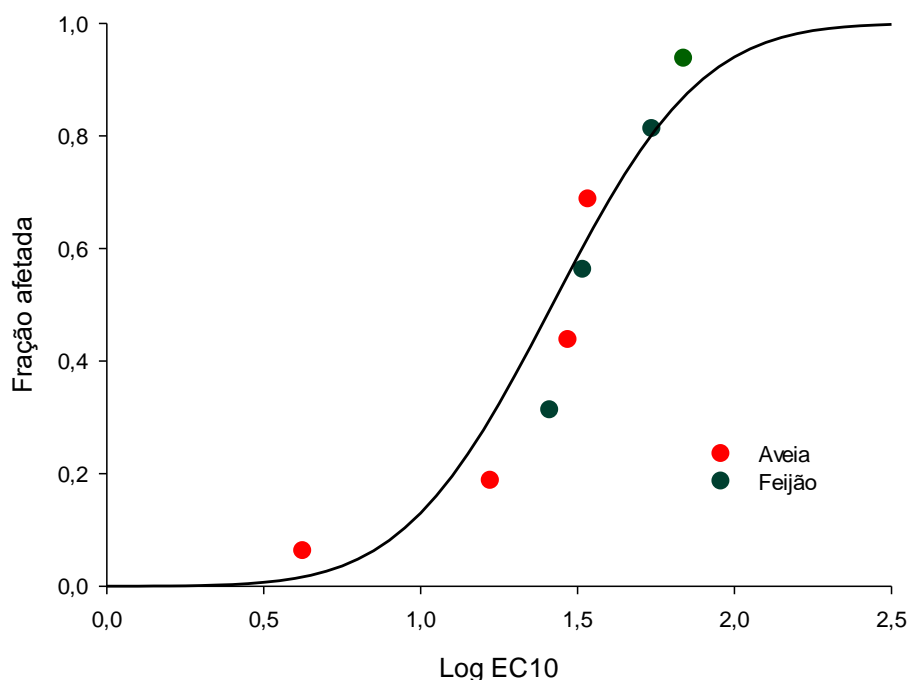
O presente estudo é apenas uma contribuição para a proposição de valores de prevenção para Hg em solos do Estado de Minas Gerais. Por isso, mais estudos devem ser

realizados para que se possa aumentar a robustez referente aos valores de ECx e, assim, a proteção do número máximo de espécies presentes no solo. As distribuições de sensibilidade para as variáveis biológicas analisadas das espécies aveia e feijão quando cultivadas no LVAd e LVdf são apresentadas nas Figuras 13 e 14, respectivamente, e quando se considera as duas classes de solo, na Figura 15.

A variável analisada MSPA das espécies aveia e feijão, quando cultivadas em LVAd e LVdf foi a mais responsiva às doses de Hg aplicadas. Assim, optou-se pela sua utilização em adição às variáveis de reprodução de organismos do solo de Buch et al. (2017), para se conhecer os teores de Hg que protegem as espécies aveia, feijão, *E. andrei* e *P. corethrurus*, nos solos LVAd, LVdf e CXbd. A DSE para as quatro espécies está apresentada na Figura 16.

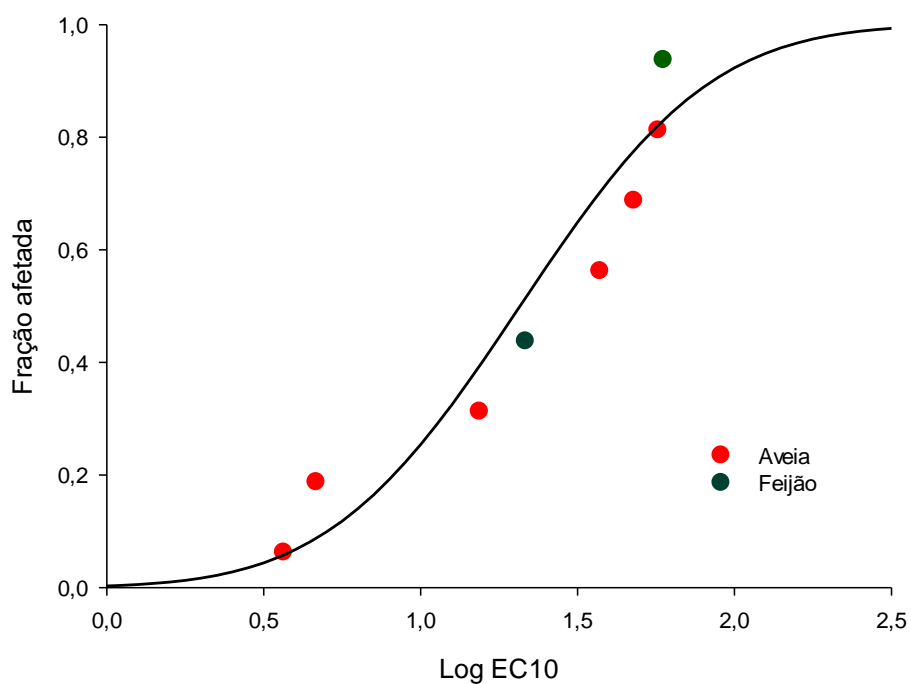
Diante do exposto na DSE (FIGURA 16), se observa que para as classes de solos utilizadas LVAd, LVdf e CXbd apenas a espécie *E. andrei* está entre os 5 % da fração afetada, as outras espécies (*P. corethrurus*, aveia e feijão) estão na faixa das espécies protegidas (95 %).

Figura 13 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir dos valores de EC10 determinados para o LVAd.



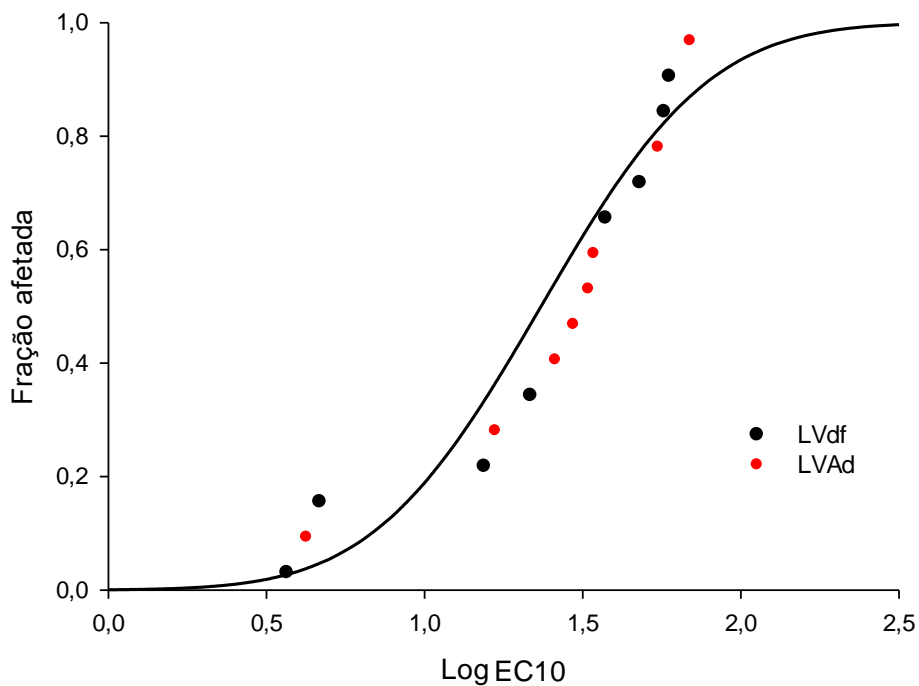
Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Figura 14 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir dos valores de EC10 determinados para o LVdf.



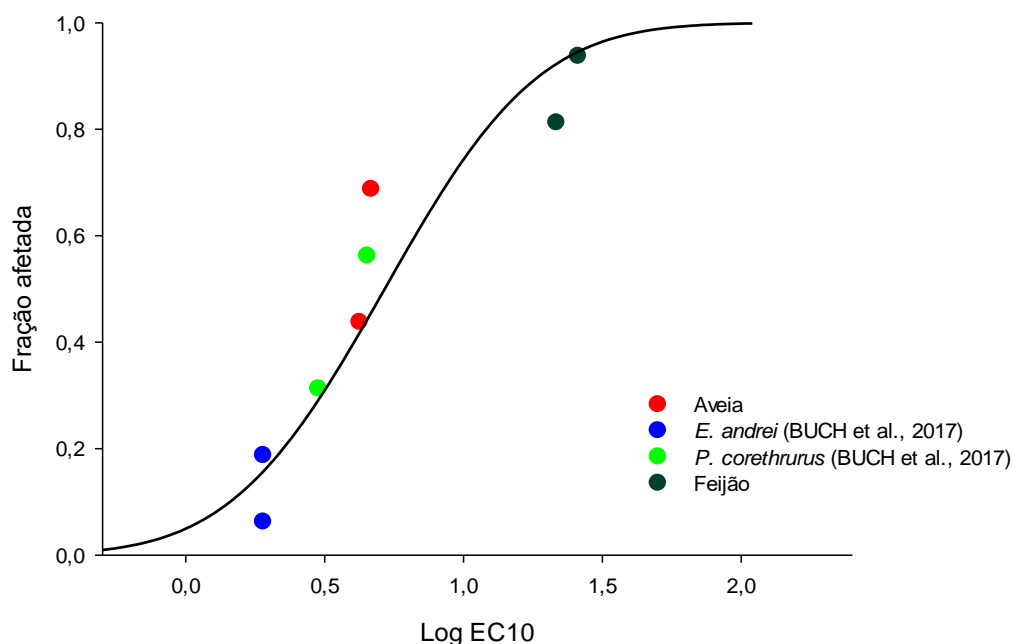
Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Figura 15 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir dos valores de EC10 determinados para o LVAd e LVdf.



Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Figura 16 - Distribuição da sensibilidade de espécies gerada a partir de EC10 de massa seca da parte aérea e reprodução de organismos do solo para os solos: LVAd, LVdf e CXbd.



Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Foram utilizados os valores médios de HC5 e conforme apresentado na Tabela 4, os valores foram distintos entre si, sendo que o valor encontrado para o LVdf é o dobro do LVAd. Isso evidencia que as características do solo são determinantes para o estabelecimento dos valores de prevenção, pois são elas que determinam a fração disponível do elemento-traço no solo. Os resultados de HC5 expressam de maneira indireta esta disponibilidade. O LVAd, por apresentar condições que favoreceram uma maior disponibilidade de Hg, como o menor teor de argila, matéria orgânica e CTC e seu caráter distroférico, apresentou um menor valor de VP de $3,17 \text{ mg kg}^{-1}$, quando comparado ao LVdf que apresentou o valor de $6,07 \text{ mg kg}^{-1}$.

Com a adição dos EC10 das espécies *E. andrei* e *P. corethrurus* para o CXbd de estudos semelhantes no Estado do Rio de Janeiro para a derivação do HC5, verifica-se um VP para Hg mais restritivo, $0,98 \text{ mg kg}^{-1}$, e mesmo assim é maior que o VP de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, vigente na legislação CETESB (2016), BRASIL (2009) e MINAS GERAIS (2011).

Tabela 4 - Valores de HC5 (concentração de Hg perigosa para 5% das variáveis das espécies avaliadas) calculados a partir de diversos EC10, bem como os VPs do LVAd, LVdf e CXbd.

EC10	HC5			VP (HC5 + VRQ)
	Menor estimativa	Estimativa média	Maior estimativa	
	----- mg kg ⁻¹ -----			
¹ LVAd	0,62	3,12	7,21	3,17
² LVdf	1,71	6,02	11,55	6,07
³ LVAd + LVdf	2,06	4,64	7,89	4,69
⁴ LVAd, LVdf e CXbd*	0,21	0,93	1,99	0,98

Legenda: ¹ valores aceitos pelos testes de normalidade de Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov e Cramer von Mises ($p < 0,01$); ² valores aceitos pelos testes de normalidade de Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov e Cramer von Mises ($p < 0,01$); ³ valores aceitos pelos testes de normalidade de Kolmogorov-Smirnov; ⁴ valores aceitos pelos testes de normalidade de Cramer von Mises ($p < 0,01$).

* HC5 e VP derivado a partir de valores de EC10 deste estudo, incluindo os de Buch et al. (2017).

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Devido às características de cada classe de solo, torna-se evidente que uma única classe de solo não pode ser considerada representativa para todos os Estados, sendo necessário o estudo de mais de uma classe para a obtenção de resultados mais representativos. O ideal é a determinação de VPs para cada classe de solo, como foi realizado neste estudo. Porém, para os órgãos ambientais, a fiscalização por classes de solos pode se tornar inviável. Então, o mais adequado seria que o VP fosse derivado com mais de uma classe de solo para se obter uma maior representatividade.

Espera-se que este trabalho possa contribuir com os órgãos ambientais brasileiros, tendo em vista que ainda são escassos no Brasil estudos que definem os valores preventivos para elementos-traço no solo, utilizando ensaios com plantas e organismos do solo. Os dados deste trabalho são sugeridos para somar no banco de dados do Estado de Minas Gerais e ao do CONAMA.

4 CONCLUSÕES

O Hg promoveu efeito de fitotoxidez nas espécies de aveia e feijão. Sendo mais evidente quando cultivadas em solo com menor teor de argila e conteúdo de matéria orgânica. Já a comunidade microbiana apresentou alta sensibilidade às concentrações de Hg no solo,

porém, a influência de fatores externos, como espécie cultivada, pode influenciar na sua sensibilidade.

Os VPs para Hg estimados para as espécies de aveia e feijão cultivadas em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico e Latossolo Vermelho distroférico são 3,17 e 6,07 mg kg⁻¹ respectivamente. Quando se considera as duas classes de solos é de 4,64 mg kg⁻¹.

A adição dos dados de estudos com espécies de organismos do solo proporcionou um VP mais preventivo, de 0,98 mg kg⁻¹. Sugere-se, portanto, este valor como o preventivo para Hg em solos do Estado de Minas Gerais.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioaccessibility and the risk of metals.** New York: New York Springs, 2001. 866 p.
- ALEF, K.; NANNIPIERI, P. **Methods in applied soil microbiology and biochemistry.** London: Academic Press, 1995. 320 p.
- ALEXANDRINO, R. C. S. **Determinação do valor de prevenção para solos contaminados por chumbo no Estado de Minas Gerais.** 2014. 147 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability.** Netherlands: Springer Netherlands, 2013. 614 p.
- ALVARENGA, I. F. S. **Fisiologia e ecotoxicologia de espécies vegetais para a determinação do valor de prevenção de cádmio em solos.** 2014. 181 p. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- ALVAREZ, V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação.** Viçosa: CFSEMG, 1999. p. 43-60.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 22. ed. Washington: APHA, 2012. 1496 p.
- ANDERSON, T. H.; DOMSCH, K. H. The metabolic quotient for CO₂ (qCO₂) as a specific activity parameter to assess the effects of environmental conditions, such as pH, on the microbial biomass of forest soils. **Soil Biology e Biochemistry**, Oxford, v.25, p.393-395, 1993.
- ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABARKELI, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n. 5, p. 799–804, 2003.

- AZEVEDO, R.; RODRIGUEZ, E. Phytotoxicity of mercury in plants: a review. **Journal of Botany**, London, v. 2012, p. 1-6, 2012.
- BOENING, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, n. 12, p. 1335-1351, 2000.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 249, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- BUCH, A. C. et al. Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: Impact on earthworms. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 589, p. 222-231, 2017.
- CAMARGOS, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009. 77 p. (Boletim Técnico, 106).
- CÂNDIDO, G. D. S. **Avaliação de plantas cultivadas em solos de Minas Gerais contaminados por chumbo e derivação de seu valor de prevenção**. 2017. 118 p. Dissertação (Mestrado profissional) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.
- CASUCCI, C.; OKEKE, B. C.; FRANKENBERGER, W. T. Effects of mercury on microbial biomass and enzyme activities in soil. **Biological Trace Element Research**, Washington, v. 94, n. 2, p. 179-191, 2003.
- CHEN, J. P. **Decontamination of heavy metals: processes, mechanisms, and applications**. New York: CRC Press, 2013. 454 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo: DECISÃO DE DIRETORIA Nº 256/2016/E, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2016. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 25 ago. 2017.
- DIAS JÚNIOR, H. E. et al. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solos sob diferentes sistemas de preparo e sucessão de culturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 22, n. 4, p. 631-640, 1998.
- Environment Canada - EC. Guidance Document on Statistical Methods for Environmental Toxicity Tests. **Environment Canada**, 2005. (Report EPS 1/RM/46).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.
- FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

- GUPTA, D. K.; CORPAS, F.J.; PALMA, J.M. (Ed.). **Heavy metal stress in plants**. Berlin, DE: Springer, 2013.
- GUSTIN, M. S.; TAYLOR JR G. E.; LEONARD, T. L. High levels of mercury contamination in multiple media of the Carson River drainage basin of Nevada: implications for risk assessment. **Environmental Health Perspectives**, v. 102, n. 9, p. 772, 1994.
- HIBBERT, D. B. Method validation of modern analytical techniques. **Accreditation Quality Assurance**, Amsterdam, v. 4, p. 352-356, 1999.
- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 11.269-2**: determination of the effects of pollutants on soil flora, part 2: effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. Geneve: ISO, 2013. 28 p.
- KABATA PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. New York: CRC Press, 2011. v. 4, 534 p.
- KABATA PENDIAS, A.; SZTEKE, B. **Trace elements in abiotic and biotic environments**. New York: CRC Press, 2015. 458 p.
- LEOPOLD, K.; FOULKES, M.; WORSFOLD, P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 663, n. 2, p. 127-138, 2010.
- MAGGIO, A.; JOLY, R. J. Effects of mercuric chloride on the hydraulic conductivity of tomato root systems (evidence for a channel-mediated water pathway). **Plant Physiology**, Denville v. 109, n. 1, p. 331-335, 1995.
- MAGUIRE, J. D. Speed of germination aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Crop Science**, Madison, v. 2, n. 2, p.176-77, 1962.
- MAHBUB, K. R. et al. Mercury toxicity to terrestrial biota. **Ecological Indicators**, v. 74, p. 451-462, 2017.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. 3. ed. São Paulo: Agronômica, 1981. 594 p.
- MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; CHANG, A. C. Plant availability of trace elements in sewage sludge-treated soils: methodology. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 4, p. 1453-1460, 2011.
- MARQUES, E. A. **Determinação do valor de prevenção para cromo em solos do estado de Minas Gerais**. 2015. 96 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.
- McBRIDE M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 416 p.

- MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P. **Solos contaminados no Brasil. O desafio de definir valores de referência.** Sociedade brasileira do Solo (SBCS), v. 38, n. 1, p. 12-7, 2013. (Boletim informativo).
- MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. da S. **Matéria orgânica do solo: Métodos de análises.** Viçosa: UFV, 2005. p.86-92.
- MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. **Deliberação Normativa COPAM nº 166**, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- MOREIRA, F. M. de S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo.** Lavras: UFLA, 2006. 729 p.
- MORSCH, V. M. et al. Effects of cadmium, lead, mercury and zinc on-aminolevulinic acid dehydratase activity from radish leaves. **Biologia Plantarum**, Praga, v. 45, n. 1, p. 85-89, 2002.
- MÜLLER, A. K. et al. The effect of long-term mercury pollution on the soil microbial community. **FEMS Microbiology Ecology**, Amsterdam, v. 36, n. 1, p. 11-19, 2001.
- NAG, P.; PAUL, A.K.; MUKHERJI, S. The effects of heavy metals, zinc and mercury, on the growth and biochemical constituents of mung bean (*Vigna radiata*) seedlings. **Bot. Bull. Acad. Sin.**, Taipei, v.30, p.241-250, 1989.
- OLIVEIRA, L. C. D. et al. Influência das características físico-químicas dos solos no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na região do Rio Aracá-AM. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 8, p. 1303-1308, 2011.
- ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **Guidelines for testing of chemicals nº 208: terrestrial plant test: seedling emergence and seedling growth test.** Paris, 2006. Disponível em: <<http://www.oecd.org/dataoecd/11/31/33653757.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- PATRA, M.; SHARMA, A. Mercury toxicity in plants. **The Botanical Review**, Oxford, v. 66, n. 3, p. 379-422, 2000.
- PENHA, J. G. et al. **Procedimentos para quantificação de elementos-traço por espectrofotometria de absorção atômica em matrizes de interesse ambiental.** Lavras: UFLA, 2017. 21 p. (Boletim Técnico, 102)
- POSTHUMA, L.; SUTER II, G. W.; TRAAS, T. P. (Eds.). **Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology.** New York: CRC press, 2001. 617 p.
- RASMUSSEN, L. D.; SORENSEN, S. J. Sorensen, Effects of mercury contamination on the culturable heterotrophic, functional and genetic diversity of the bacterial community in soil, **FEMS Microbiology Ecology**, Amsterdam, v. 36, n. 1, p. 1-9, 2001.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, n. 3, p. 319-51, Apr. 2004.

ROBINSON, J. B.; TUOVINEN, O. H. Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological, biochemical, and genetic analyses, **Microbiological Reviews**, Washington, v. 48, n. 2, p. 95, 1984.

ROCHELEAU, S. et al. Toxicity of 2, 4-dinitrotoluene to terrestrial plants in natural soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 16, p. 3193-3199, 2010.

SANTOS, J. L. **Valores de prevenção para fitotoxidez por cromo em solos de Minas Gerais**. 2015. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015a.

SANTOS, J. V. et al. Biological attributes of rehabilitated soils contaminated with heavy metals. **Environmental Science and Pollution Research**, Landsberg, v. 23, n. 7, p. 6735-6748, Apr. 2015b.

SOARES, L. S. et al. Mercúrio em Solos da Região Sudeste do Brasil sem Influência Antropogênica e sua Correlação com as Características Químicas e Físicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, n. 3, p. 903-914, 2015.

TEODORO, J. C. **Determinação do valor de prevenção para o chumbo em solos: testes fitotóxicológicos**. 2016. 93 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fisiologia Vegetal)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051A**: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils; test methods for evaluating solid Waste, physical/chemical methods. Washington: USEPA, 1998. 20 p.

VAN VLAARDINGEN, P. L. A. et al. **ETX 2.0**: a program to calculate hazardous concentrations and fraction affected, based on normally distributed toxicity data. Bilthoven: RIVM, 2004. 68 p. (Report, 601501028/2004).

VANCE, E. D.; BROOKS, P. C.; JENKINSON, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biology Biochemistry**, Oxford, v.19, n. 6, p.703-707, 1987.

VÁSQUEZ MURRIETA, M. S. et al. C and N mineralization and microbial biomass in heavy-metal contaminated soil. **European Journal of Soil Biology**, Montrouge, v. 42, n. 2, p. 89-98, 2006.

VELASCO, A. et al. The mer operon of the acidophilic bacterium *Thiobacillus* T3.2 diverges from its *Thiobacillus ferrooxidans* counterpart, **Extremophiles**, Tokyo, v. 3, p. 35–43, 1999.

VERBRUGGEN, E. M. J.; POSTHUMUS, R.; VAN WEZEL, A. P. R. **Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground) water: updated proposals for first series of compounds**. Neatherlands: RIVM, April 2001. 263 p. (Report, 711701 020).

ZHANG, W. H.; TYERMAN, S. D. Inhibition of water channels by HgCl₂ in intact wheat root cells. **Plant Physiology**, Denville, v. 120, p. 849-857, 1999.

CAPÍTULO 3 AVALIAÇÃO DE EXTRATORES PARA FITODISPONIBILIDADE DE MERCÚRIO EM LATOSSOLOS

RESUMO

O Hg é um metal potencialmente tóxico no ambiente. Sua retenção no solo, depende de diversos fatores como a capacidade de troca catiônica, pH, teor de argila e matéria orgânica e potencial de oxirredução. É importante conhecer os teores fitotóxicos de Hg no solo para prevenir a contaminação ambiental e entrada deste na cadeia alimentar. Vários são os extratores químicos utilizados para medir a fitodisponibilidade de metais no solo, como Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA. O objetivo do presente estudo foi encontrar um extrator químico que mostre uma melhor correlação entre os teores de Hg em plantas e no solo. Para isso, utilizaram-se amostras da camada superficial (0–0,2m) de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico (LVAd) e de Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf). As espécies selecionadas para o cultivo foram uma monocotiledônea, *Avena sativa* cv. São Carlos (aveia), e uma eudicotiledônea, *Phaseolus vulgaris* L. cv. Madrepérola (feijão). Cada parcela experimental consistiu-se de vasos plásticos preenchidos com 500 cm³ de solo contaminado, dispostos em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. O experimento teve duração de 30 dias. Os teores de Hg foram extraídos com os extratores USEPA 3051A, Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e água. Os teores extraídos foram correlacionados com os teores nos tecidos da parte aérea das plantas, usando-se correlação de Pearson. Embora não seja considerado um procedimento padrão para avaliação de teores fitodisponíveis, o método que apresentou as melhores correlações entre o teor de Hg no solo e o absorvido pelas espécies de plantas foi o USEPA 3051A ($r = 0,75^*$). Considerando as dificuldades inerentes ao estudo de um elemento tão móbil quanto o Hg, os resultados indicam preliminarmente o USEPA 3051A como o melhor extrator para estimar a fitodisponibilidade deste elemento às plantas.

Palavras-chave: elementos-traço; contaminação; *Phaseolus vulgaris*; *Avena sativa*.

ABSTRACT

The Hg is a potentially toxic metal for the environment. Many factors control their retention in soil, such as cation exchange capacity, pH, clay content, organic matter and the oxidation-reduction potential. It is important to know the phytotoxic effects of Hg in soil to prevent environmental contamination and the entry of this into the food chain. Several chemical methods are used to measure the metals phytoavailability in soils, the methods considered were: Mehlich-1, Mehlich-3 and the DTPA. The aim of the present study was to select the best chemical methods that correlated the Hg levels in plant and soil. The soils used were classified as dystrophic Red Yellow Latosol (LVAd) and dystroferric Red Latosol (LVdf), which were collected in the 0-0,20 m soil layer. The species selected for cultivation were a monocotyledon, *Avena sativa* cv. São Carlos and eudicotyledone, *Phaseolus vulgaris* L. cv. Madrepérola. Each test was composed of a 500 cm³ pot filled with soil samples contaminated with HgCl₂, treatments were arranged in completely randomized design with four replications. The experiment was conducted for 30 days. The Hg contents were extracted with extractors: USEPA 3051A, Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA and water. The extracted contents were correlated with the contents in the tissues of the aerial part of the plants, using Pearson's correlation. Although it is not considered a standard procedure to evaluate phytoavailable

contents, the method that presented the best correlations between soil Hg content and that was absorbed by plant species was USEPA 3051A ($r = 0.75$ *). Considering the difficulties inherent to the study of an element such mobile as Hg, the results preliminarily indicate USEPA 3051A as the best extractor to estimate the phytoavailability of this element to plants.

Keywords: trace elements; contamination; *Avena sativa*; *Phaseolus vulgaris*.

1 INTRODUÇÃO

Mercúrio (Hg) é um elemento metálico tóxico, encontrado na natureza nos estados de oxidação Hg^{2+} , Hg^+ e Hg^0 e podendo formar compostos orgânicos e inorgânicos em diversos compartimentos. Assim, seu ciclo biogeoquímico é caracterizado por várias rotas, tendo destaque, pela importância ambiental, sua volatilização do solo e da água e sua deposição no ambiente (BANK, 2012; SELIN, 2009).

Os teores naturais de Hg na crosta terrestre são em média de $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que estes valores são menores em rochas ígneas ($0,004\text{-}0,008 \text{ mg kg}^{-1}$) do que em sedimentares ($0,01\text{-}0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015). No solo, o Hg pode ser acrescido por ações naturais e ações antrópicas, as naturais compreendem o intemperismo de rochas e minerais e emissões vulcânicas, as antrópicas englobam a deposição de resíduos, atividades industriais, mineração, entre outras (GUILHERME et al., 2005).

A dinâmica do Hg no solo depende da solubilidade e da capacidade de retenção nas fases minerais e orgânicas. Dentre os atributos do solo que podem influenciar a sorção do Hg, citam-se a capacidade de troca cátions (CTC), a quantidade e tipo de matéria orgânica e microrganismos, teor de argila, pH e potencial de oxirredução (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015; MELO, 2012). Contudo, o teor de argila e pH mostraram-se os mais importantes, em solos da região sudeste do Brasil (SOARES et al., 2015), haja visto que os demais fatores tendem a ser relativamente uniformes nessas região.

O Hg não é essencial a nenhum processo metabólico, contudo, quando absorvido, pode ser biomagnificado pela maioria dos organismos (EISLER, 2006). Devido a sua alta toxicidade aos organismos, incluindo as plantas, torna-se necessário conhecer os teores de Hg presentes nos solos. É sabido que as plantas absorvem os elementos (nutrientes ou não) da solução do solo e que nem sempre os teores totais no solo expressão as concentrações nos tecidos vegetais. Desta forma, a determinação dos teores disponíveis é necessária para a avaliação do potencial de acumulação de Hg pelas plantas que crescem em solos contaminados.

A fitodisponibilidade pode ser avaliada usando-se extratores químicos, sempre que a quantidade extraída for correlacionada positivamente com o acúmulo ou com a concentração do elemento nos tecidos das plantas (PIRES; MATTIAZZO; BERTON, 2004). Podem-se classificar os extratores em sete categorias: água, soluções salinas, soluções ácidas, soluções complexantes, oxidantes/redutoras e os combinados que têm em sua composição dois os mais reagentes representantes das categorias anteriores (ABREU; ABREU; BERTON, 2002). Dentre os extratores mais utilizados para avaliar a disponibilidade de elementos-traço no solo estão o Mehlich-1, Mehlich-3 e ácido dietileno-triamino-pentacético (DTPA), classificados como ácido, ácido-complexante e complexante, respectivamente (ABREU; ABREU; BERTON, 2002). Porém, é difícil haver um extrator que tenha boa correlação com as quantidades fitodisponíveis para todos os elementos, solos e espécies de plantas (MATTIAZZO; BERTON; CRUZ, 2001).

Particularmente, em solos brasileiros, não existe nenhum trabalho sobre extratores para mercúrio. E, partindo-se da hipótese da existência de um extrator que melhor correlaciona os teores de Hg nos solos com os absorvidos pelas plantas. O objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência dos extratores USEPA 3051A, Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e água destilada na determinação dos teores fitodisponíveis de Hg em dois Latossolos (LVAd e LVdf) cultivados com as espécies de aveia e feijão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Após o término do cultivo (30 dias) das espécies de aveia e feijão em LVAd e LVdf contaminados com Hg como descrito no Capítulo 2, as amostras de solo foram coletadas, secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e posteriormente, submetidas às seguintes extrações:

a) Água destilada:

Colocaram-se 5 g de TFSA em frascos de vidro de 40 mL, aos quais foram adicionados 25 mL de água Milli-Q. Procedeu-se a agitação durante 2 horas em agitador horizontal (220 rpm) e, depois de 16 horas de repouso, realizou-se a centrifugação a 10.000 rpm durante 10 minutos. Logo após a centrifugação, o extrato foi filtrado com papel de filtro quantitativo de filtração média (CARVALHO, 2007; NASCIMENTO et al., 2014).

b) Ácido dietileno-triaminopentacético (DTPA):

Colocaram-se 10 g de TFSA em frascos de vidro de 40 mL, aos quais foram adicionados 20 mL da solução extratora, constituída por $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de DTPA, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TEA (trietanolamina) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 . Agitou-se a solução durante 2 horas em agitador horizontal (220 rpm) e o extrato foi filtrado por 16 horas com papel de filtro quantitativo de filtração média (RAIJ et al., 2001).

c) Mehlich-1:

Colocaram-se 10 g de solo em Erlenmeyer de 125mL e adicionaram-se 100 mL da solução extratora, constituída por $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. A solução foi agitada por 5 minutos em agitador horizontal (220 rpm) (MEHLICH, 1953). Deixou-se então o extrato decantar por 16 horas e pipetou-se por fim a solução sobrenadante para determinação.

d) Mehlich-3:

Colocaram-se 2,5 g de TFSA em frascos de vidro de 40mL, aos quais foram adicionados 25 mL da solução extratora, constituída por CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$, EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (MEHLICH, 1984). Procedeu-se a agitação durante 5 minutos em agitador horizontal (220 rpm) e o extrato foi filtrado por 16 horas com papel de filtro quantitativo de filtração média.

e) USEPA 3051A:

A extração pelo método USEPA 3051A foi a descrita no Capítulo 2. Onde também estão apresentados os materiais certificados utilizados, o cálculo do limite de detecção do método e do acúmulo de Hg na parte aérea das plantas.

Os teores de Hg do solo obtidos por cada um dos extratores foram correlacionados com os teores nos tecidos da parte aérea das plantas, usando-se a correlação de Pearson a 5 % de probabilidade. Além disso, os dados obtidos de matéria seca, teor e acúmulo de Hg na parte aérea das plantas e teor de Hg nas classes de solo foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

O LDM calculado para o método USEPA 3051A foi de 22,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$, com a utilização de sete amostras em branco. Os LDMs para os demais extratores, obtidos com apenas três amostras em branco, foram baixos, chegando num caso (Mehlich-3) a 0,65 $\mu\text{g kg}^{-1}$, isto é, 650 ppt. A determinação dos teores de Hg dos materiais certificados, *NIST SRM 2710a - Montana Soil* e *BCR 482 - Lichen*, foram de 87 e 100 % para solo e material vegetal, respectivamente (TABELA 5). Considera-se que a porcentagem de recuperação é aceitável quando está entre 80 e 120 % (HIBBERT, 1999).

Tabela 5 - Limites de detecção do método para Hg e porcentagem de recuperação dos padrões de referência para Hg, pelo método de extração USEPA 3051A.

LDM (Hg)				
USEPA	Mehlich-1	Mehlich-3	DTPA	Água destilada
----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----				
22,1	69,8	0,65	3,0	0,95
Recuperação dos Padrões de Referência para Hg (USEPA), n = 6				
<i>NIST SRM 2710a - Montana Soil</i>		<i>BCR 482 - Lichen</i>		
----- % -----				
86,94 \pm 4,15		99,99 \pm 11,79		

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Os teores naturais de Hg para as duas classes de solo foram determinados pelo método USEPA 3051A e os valores encontrados foram de 208,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 216,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o LVAd e o LVdf, respectivamente. Segundo a COPAM (MINAS GERAIS, 2011), o valor de referência de qualidade para Hg nos solos do Estado de Minas Gerais é de 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$, o de prevenção é de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e os valores de investigação para aérea agrícola, residencial e industrial são 12.000, 36.000 e 70.000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Portanto, as classes de solos utilizadas apresentam teores naturais de Hg superiores à média do Estado de Minas Gerais, porém, são teores em que o solo ainda consegue suprir suas principais funções, pois são menores que o valor de prevenção (500 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Os teores de Hg pelo método USEPA 3051A obtidos ao final do experimento foram muito menores que os aplicados no início do experimento (TABELA 6). Isso possivelmente

ocorreu devido a perdas de Hg por volatilização (ROGERS e MC FARLANE, 1979; RUNDGREN et al., 1992; WINDMÖLLER et al., 2015). As formas voláteis de Hg no solo podem ser produzidas por processos bióticos e abióticos. Dentre as variáveis que influenciam a volatilização do Hg citam-se as espécies de Hg, conteúdo de água e material orgânico no solo, concentração de O₃ e parâmetros meteorológicos (radiação solar, umidade e temperatura do ar, turbulência eólica e atmosférica). A taxa de volatilização é mais alta quando os processos microbianos que propiciam a redução do Hg são mais intensos (ADRIANO, 2001; LIU; CAI; O'DRISCOLL, 2012; PANNU; SICILIANO; O'DRISCOLL, 2014).

During et al. (2009) a partir de câmaras para medir o fluxo de gás, observaram que em solos de planície de inundação contaminados com Hg, com pH entre 5,5 e 6,8 e concentrações de Hg entre 3.300-15.700 µg kg⁻¹ possibilitaram volatilização de Hg gasoso total de 2,0 a 63,3 ng m⁻² h⁻¹. Essas perdas podem ser maiores, como relatado por Rogers e Mc Farlane (1979) e Wang et al. (2006), com uma taxa de 260 ng Hg h⁻¹ e 115 ng m⁻² h⁻¹, respectivamente. Por existir diversos fatores que influenciam a magnitude das perdas de Hg por volatilização, a inferência das taxas de efluxos de Hg do solo é dificultada.

Tabela 6 - Teores obtidos pelo método USEPA 3051A e disponíveis (Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e Água) de Hg em LVdf e LVAd contaminados com Hg, após cultivo de feijão e aveia.

Dose de Hg	USEPA 3051A	Mehlich-1	Mehlich-3	DTPA	Água destilada
mg kg ⁻¹			µg kg ⁻¹		
Feijão					
LVdf					
0	< 22,1	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
2,5	114 ± 1	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
5	415 ± 20	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
10	501 ± 26	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
20	2.867 ± 284	< 69,8	< 0,65	< 3,0	5 ± 2
40	29.091 ± 8.849	510 ± 221	61 ± 36	19 ± 6	50 ± 5
80	38.296 ± 8.250	2.420 ± 565	233 ± 80	62 ± 13	84 ± 5
LVAd					
0	31 ± 2	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
2,5	83 ± 4	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
5	128 ± 13	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
10	205 ± 15	< 69,8	< 0,65	< 3,0	1,2 ± 0,2
20	468 ± 6	< 69,8	1,6 ± 0,5	< 3,0	2,9 ± 0,6
40	34.804 ± 2.683	568 ± 202	88 ± 41	23 ± 4	24 ± 18
80	48.824 ± 2.476	2.084 ± 1.177	427 ± 207	57 ± 29	46 ± 16
Aveia					
LVdf					
0	< 22,1	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
2,5	293 ± 3	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
5	747 ± 465	< 69,8	1,8 ± 1,7	< 3,0	2 ± 0,8
10	1.511 ± 1.100	< 69,8	1,9 ± 0	< 3,0	1 ± 0,7
20	4.172 ± 84	< 69,8	5 ± 0,7	< 3,0	2,4 ± 3,4
40	13.606 ± 1.755	432 ± 32	52 ± 8	11 ± 3	4,2 ± 6,2
80	23.326 ± 3.841	2.311 ± 600	336 ± 49	70 ± 23	2,3 ± 4,3
LVAd					
0	70 ± 11	< 69,8	< 0,65	< 3,0	< 0,95
2,5	140 ± 110	< 69,8	1,9 ± 0,4	< 3,0	< 0,95
5	659 ± 112	< 69,8	2,2 ± 0,4	< 3,0	< 0,95
10	2.573 ± 742	< 69,8	7 ± 1,7	< 3,0	< 0,95
20	10.830 ± 140	230 ± 125	62 ± 30	10 ± 4	< 0,95
40	27.836 ± 2.626	1.341 ± 212	233 ± 157	49 ± 18	< 0,95
80	41.622 ± 3.611	3.483 ± 628	450 ± 169	135 ± 55	< 0,95

Legenda: Os valores representam a média de quatro repetições, seguida de seus respectivos desvios padrão.

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Para as condições desse estudo, a ordem decrescente de poder extrator foi: USEPA 3051A > Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA > água destilada. Desta forma, parte-se do pressuposto que os teores determinados nos extratos Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e água destilada foram extraídos a partir dos teores encontrados nos solos pelo método USEPA 3051A.

Os teores disponíveis determinados no extrato Mehlich-1 foram, aproximadamente, dez vezes maiores que os determinados em extrato Mehlich-3 e cerca de 30 vezes os obtidos pelo DTPA. Quando se utilizou água destilada como extrator, os maiores teores detectados foram observados para o LVdf, contudo os teores foram baixos. Os maiores teores extraídos pelo Mehlich-1 podem estar relacionados à natureza ácida deste extrator, que remove metais em formas trocáveis da fase sólida. A diminuição do pH aumenta a solubilidade dos metais, pela competição dos sítios de adsorção entre os íons H^+ e os metais (ABREU; ABREU; BERTON, 2002; RAIJ e BATAGLIA, 1991).

O princípio de atuação do extrator DTPA é fundamentado na capacidade de combinação dos agentes complexantes com o íon metálico na solução do solo e com a constante de estabilidade termodinâmica do metal complexado (ABREU et al., 1998). Lindsay e Norvel (1978) consideraram o DTPA como uma solução de maior poder de extração que o Mehlich-1 por retirar metais mais eficientemente da fração orgânica. Contudo, este fato não foi observado no presente estudo, possivelmente, pelo baixo teor de matéria orgânica dos solos estudados. Observa-se que a combinação do caráter ácido-complexante do Mehlich-3 foi mais eficiente, em termos de quantidade extraída, que o DTPA.

O extrator água destilada não tem poder acidificante e nem complexante. Assim, consegue apenas extrair o Hg prontamente solúvel. Por isso, os teores de Hg detectados no solo foram menores que o dos outros extratores. Além disso, Reis et al. (2014) observaram que o procedimento para a extração de espécies de Hg solúvel em água leva 24 horas para atingir o equilíbrio. Desta forma, o menor tempo empregado no método de extração no presente estudo (18 horas), possivelmente, também contribuiu para os menores teores extraídos.

Como observado para a espécie feijão, os teores médios de Hg foram maiores no LVdf quando comparado com o LVAd (TABELA 7). Contudo, para as duas maiores doses (40 e 80 $mg\ kg^{-1}$) não houveram diferenças entre as classes de solo. Contrariamente, para a espécie aveia, os maiores teores observados foram no LVAd, sendo somente observadas diferenças

para as maiores doses (20, 40 e 80 mg kg⁻¹). Diversos são os componentes do solo que interferem na maior retenção do Hg, a maioria deles estão presentes no LVdf, como o caráter mais argiloso, a maior CTC e o maior conteúdo de matéria orgânica. As cargas negativas conferem o caráter eletrostático da retenção, enquanto que o caráter argiloso e a matéria orgânica estão associados à adsorção específica, com a formação de ligações com caráter covalente (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015; McBRIDE, 1994; RAVICHANDRAN, 2004; MELO, 2012; SOARES et al., 2015). Entretanto, deve ser levado em consideração o papel da matéria orgânica do solo, a qual na maioria das vezes, atribui maiores atividades microbianas, como a transformação do Hg para formas voláteis (Hg⁰ e (CH₃)₂Hg), favorecendo a perda de Hg para o ambiente (MELENDEZ PEREZ et al., 2014; WINDMÖLLER et al., 2015). Desta forma, a combinação destes fatores pode explicar o padrão observado.

Tabela 7 - Teores médios (n = 4) de Hg em LVAd e LVdf contaminados com Hg, após cultivo de feijão e aveia, resultado da análise de variância (ANOVA) entre as classes de solo utilizadas em cada cultivo. Teores extraídos pelo método USEPA 3051A.

Classe de Solo	Dose de Hg aplicada (mg kg ⁻¹)						
	0	2,5	5	10	20	40	80
	----- μg kg ⁻¹ -----						
Feijão							
LVAd	31	83	128 a	205 a	468 a	34.804	48.824
LVdf	< 22,1	114	415 b	501 b	2.867 b	29.091	38.296
ANOVA	*	ns	*	*	*	ns	ns
¹ DMS	2,8	-	29,9	36,9	347,7	-	-
Aveia							
LVAd	70	140	659	2.573	10.830 b	27.836 b	41.622 b
LVdf	< 22,1	293	747	1.511	4.172 a	13.606 a	23.326 a
ANOVA	*	ns	ns	ns	*	*	*
DMS	13,4	-	-	-	200,5	3.865,5	6.450,4

Legenda: ¹ Diferença mínima significativa para o teste de Tukey; Médias seguidas por letras iguais na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. *Significativo P<0,05; ns - Não significativo.

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Pode-se observar que o aumento da concentração de Hg nas classes de solo (LVAd e LVdf) resultou na diminuição na matéria seca da parte aérea das espécies feijão e aveia (TABELA 8). Diversos são os mecanismos de interferência deste metal no metabolismo vegetal, entre os principais pode-se citar a redução da fotossíntese, taxa transpiratória, absorção de água, síntese de clorofila, diminuição da absorção de potássio, magnésio e o

acúmulo de ferro (AZEVEDO e RODRIGUEZ, 2012). Além disso, o Hg tem forte afinidade por grupos sulfidril / tiol (-SH), que são envolvidos em reações enzimáticas. Assim, Hg inibe a síntese de proteínas nas folhas das plantas. As plantas são afetadas por retardo de crescimento e senescência prematura (CHEN, 2013).

Tabela 8 - Valores médios \pm desvio padrão (n = 4) da matéria seca da parte aérea de feijão e aveia cultivados em LVdf e LVAd contaminados por Hg, resultado da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey (P<0,05).

Dose de Hg	Feijão		Aveia	
	LVdf	LVAd	LVdf	LVAd
mg kg ⁻¹	g/vaso			
0	5,15 \pm 0,5 a	4,37 \pm 0,6 a	1,95 \pm 0,1 a	1,95 \pm 0,3 a
2,5	5,4 \pm 0,3 a	5,0 \pm 0,2 a	1,91 \pm 0,2 a	1,87 \pm 0,2 a
5	5,49 \pm 0,7 a	4,49 \pm 0,2 a	1,81 \pm 0,2 ab	1,72 \pm 0,2 a
10	5,51 \pm 0,3 a	4,86 \pm 0,3 a	1,54 \pm 0,1 bc	1,74 \pm 0,1 a
20	5,48 \pm 0,2 a	4,97 \pm 0,1 a	1,32 \pm 0,03 cd	1,17 \pm 0,2 b
40	3,41 \pm 0,4 b	1,87 \pm 0,5 b	1,0 \pm 0,1 d	0,94 \pm 0,1 bc
80	2,52 \pm 0,5 b	1,27 \pm 0,8 b	0,64 \pm 0,1 e	0,69 \pm 0,1 c
ANOVA	*	*	*	*
¹ DMS	1,0	1,1	0,35	0,41

Legenda: ¹ Diferença mínima significativa para o teste de Tukey; Médias seguidas por letras iguais na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade; *Significativo P<0,05; ns - Não significativo.

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Em geral, o conteúdo de Hg no tecido vegetal aumenta em conformidade com o aumento do teor de Hg nos solos. Como é esperado, contudo, diferentes espécies diferirão na capacidade de absorver Hg (KABATA PENDIAS e SZTEKE, 2015). Entre as espécies avaliadas, o feijão apresentou maiores teores de Hg na parte aérea (TABELA 9) e maior acúmulo (TABELA 10). Observa-se a partir da dose 40 mg kg⁻¹ acúmulo significativo de Hg nos tecidos das plantas, com exceção da aveia cultivada no LVdf. A diferença no acúmulo de Hg entre as espécies é devido às características fisiológicas de cada espécie, possibilitando uma maior ou menor capacidade de compartimentalização do metal no vacúolo e permeabilidade da membrana plasmática (PATRA e SHARMA, 2000).

Moreno et al. (2005) observaram que as diferenças entre o acúmulo de Hg nas espécies de plantas se dá pela disponibilidade de Hg, o poder de absorção da espécie, a presença de ligantes contendo enxofre e o teor de ácido húmico. Estes autores demonstraram que a solubilidade do Hg foi maior na presença de tiosulfatos e de ácido húmico.

Tabela 9 - Teores médios \pm desvio padrão ($n = 4$) de Hg na parte aérea de feijão e aveia cultivados em LVdf e LVAd contaminados por Hg, resultado da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($P < 0,05$). Teores extraídos pelo método USEPA 3051A.

Dose de Hg	Feijão		Aveia	
	LVdf	LVAd	LVdf	LVAd
mg kg ⁻¹	-----		-----	
0	851 \pm 192 a	184 \pm 61 a	292 \pm 48 a	354 \pm 93 a
2,5	1.003 \pm 142 a	170 \pm 29 a	372 \pm 76 a	470 \pm 28 a
5	983 \pm 25 a	206 \pm 30 a	618 \pm 68 a	699 \pm 111 a
10	1.174 \pm 199 a	256 \pm 24 a	1.742 \pm 308 a	1.082 \pm 169 a
20	1.921 \pm 217 a	481 \pm 62 a	2.921 \pm 985 a	1.895 \pm 599 a
40	24.090 \pm 8.273 b	49.754 \pm 23.178 ab	4.699 \pm 3.371 a	13.038 \pm 7.483 b
80	38.334 \pm 5.683 c	83.924 \pm 68.974 b	26.823 \pm 12.084 b	27.493 \pm 9.946 c
ANOVA	*	*	*	*
¹ DMS	8.729	63.238	10.940	10.831

Legenda: ¹ Diferença mínima significativa para o teste de Tukey; Médias seguidas por letras iguais na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. *Significativo $P < 0,05$; ns - Não significativo.

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Tabela 10 - Acúmulo \pm desvio padrão ($n = 4$) de Hg na parte aérea de feijão e aveia cultivados em LVdf e LVAd contaminados por Hg, resultado da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($P < 0,05$).

Dose de Hg	Feijão		Aveia	
	LVdf	LVAd	LVdf	LVAd
mg kg ⁻¹	-----		-----	
0	4,3 \pm 0,8 a	0,8 \pm 0,3 a	0,6 \pm 0,1 a	0,7 \pm 0,1 a
2,5	5,3 \pm 0,5 a	0,8 \pm 0,1 a	0,7 \pm 0,2 a	0,9 \pm 0,1 a
5	5,4 \pm 0,7 a	0,9 \pm 0,2 a	1,1 \pm 0,1 a	1,2 \pm 0,2 a
10	6,5 \pm 1,4 a	1,2 \pm 0,2 a	2,7 \pm 0,4 a	1,9 \pm 0,4 a
20	10,5 \pm 1,1 a	2,4 \pm 0,3 a	3,9 \pm 1,4 a	2,1 \pm 0,5 a
40	80,5 \pm 24,6 b	84,7 \pm 16,4 b	4,7 \pm 3,3 a	12,0 \pm 6,0 b
80	94,7 \pm 8,1 b	97,5 \pm 81,5 b	16,8 \pm 6,3 b	18,2 \pm 3,4 c
ANOVA	*	*	*	*
¹ DMS	22,6	72,2	6,3	6,0

Legenda: ¹ Latossolo Vermelho distroférrico típico; ² Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico; ³ Diferença mínima significativa para o teste de Tukey; Médias seguidas por letras iguais na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. *Significativo $P < 0,05$; ns - Não significativo.

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Após a análise de correlação de Pearson (TABELA 11), os extratores seguiram a seguinte ordem de maior para menor correlação com o teor de Hg nas plantas: USEPA 3051A > Mehlich-3 > Água destilada > Mehlich-1 > DTPA. Contudo, observou-se que os teores de Hg extraídos por todos os métodos foram, em geral, altos e positivamente correlacionados com os teores de Hg encontrados na parte aérea das espécies utilizadas. Com exceção da espécie aveia com a utilização do método de extração com água destilada.

É observado que o método USEPA 3051A, apesar de normalmente não ser um indicador de biodisponibilidade, foi o que resultou em melhores correlações do teor de Hg no solo ($r=0,75^*$) com o teor de Hg absorvido pelas plantas. Possivelmente, pelo fato do método USEPA 3051A ser um extrator semi-total, de caráter mais ácido, solubilizando as frações de Hg ligadas aos óxidos de alumínio e de ferro. Como observado por Rodrigues et al. (2012), existe uma relação entre a fase inorgânica do solo (óxidos) controlando a disponibilidade de Hg para a absorção radicular e posterior acúmulo nas plantas e nos alimentos. Segundo Melo (2012), os complexos de Hg nos solos são os seguintes: Hg-Fe, Mn > Hg residual > Hg-MOS. Portanto, a maior parte do Hg pode ser encontrada adsorvida em óxidos da fase sólida do solo.

Quando se correlacionou os teores fitodisponíveis para cada espécie, desconsiderando os teores pelo método USEPA 3051A, encontrou-se como melhor extrator para o feijão, o DTPA e, para a aveia, o Mehlich-3. A espécie aveia não apresentou correlação significativa com o extrator água destilada. Essas diferenças de comportamento dos extratores perante as espécies, possivelmente estão ligadas ao mecanismo das espécies de modificarem a solução do solo, liberando exsudatos orgânicos e alterando a disponibilidade de nutrientes e elementos tóxicos, sendo dependente da espécie vegetal, da idade fisiológica e do estágio metabólico das plantas (MARSCHNER, 2012). Os exsudatos de raízes são compostos orgânicos liberados pelo sistema radicular na rizosfera. Estima-se que do total de massa seca produzida pela planta, de 1 a 20 % é liberado pelas raízes (MENCH et al., 1988).

Na análise de correlação para as duas classes de solo (LVAd e LVdf), observam-se correlações significativas positivas entre todos os extratores. Contudo, para as espécies cultivadas no LVdf observa-se maiores valores de correlação, fato que é atribuído principalmente ao maior teor de argila e ao caráter distroférico, proporcionando maior superfície de contato das partículas de argila com as raízes das espécies, acarretando maior interação e melhor extratibilidade.

Tabela 11 - Coeficientes de correlação de Pearson entre teores de Hg nas classes de solo (LVdf e LVAd) por diferentes extratores com os teores de Hg na parte aérea das plantas, aveia e feijão.

Teores de Hg na parte aérea	Extratores				
	USEPA	Mehlich-1	Mehlich-3	DTPA	Água destilada
Aveia e feijão	0,75*	0,54*	0,59*	0,49*	0,57*
Feijão	0,78*	0,60*	0,67*	0,69*	0,57*
Aveia	0,83*	0,84*	0,87*	0,78*	0,05 ^{ns}
Aveia e feijão cultivados no LVdf	0,90*	0,81*	0,77*	0,80*	0,80*
Aveia e feijão cultivados no LVAd	0,73*	0,47*	0,55*	0,41*	0,70*
Feijão cultivado no LVdf	0,93*	0,85*	0,85*	0,90*	0,97*
Feijão cultivado no LVAd	0,80*	0,62*	0,63*	0,72*	0,70*
Aveia cultivada no LVdf	0,83*	0,80*	0,84*	0,76*	0,11 ^{ns}
Aveia cultivada no LVAd	0,88*	0,88*	0,92*	0,84*	0,10 ^{ns}

Legenda: * Significativo e ns - Não significativo ao nível de 5 % pelo teste t.

Fonte: Da autora (Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental da UFLA), 2017.

Estudos com relação a extratores para a fitodisponibilidade do Hg ainda são escassos. Possivelmente, pelas dificuldades analíticas (baixos teores) e experimentais (volatilização) envolvidas. Dado o alto potencial de toxicidade deste metal, alta capacidade de biomagnificação pela maioria dos organismos e efeitos sobre a saúde humana é necessário maior conhecimento do comportamento do Hg no ambiente.

4 CONCLUSÕES

Apesar de não ser considerado usualmente um procedimento para avaliação de teores fitodisponíveis, o método USEPA 3051A revelou ser o melhor extrator a fim de estimar o teor de Hg absorvido pelas plantas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v. 57, n. 1, p. 185-192, 1998.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solos para metais pesados. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Tópicos ciências do solo**. Viçosa: SBCS, 2002. v. 2, p. 1-48.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioaccessibility and the risk of metals**. New York: New York Springs, 2001. 866 p.
- AZEVEDO, R.; RODRIGUEZ, E. Phytotoxicity of mercury in plants: a review. **Journal of Botany**, London, v. 2012, p. 1-6, 2012.
- BANK, M. S. **Mercury in the environment: pattern and process**. Califórnia: University of Califórnia Press, 2012. 360 p.
- CARVALHO, G. S. **Efeito de resíduos siderúrgicos no cultivo de arroz irrigado por inundação: comparação de extratores e disponibilidade de elementos-traço**. 2007. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- CHEN, J. P. **Decontamination of heavy metals: processes, mechanisms, and applications**. New York: CRC Press, 2013. 454 p.
- DURING, A. et al. Mercury volatilization from three floodplain soils at the Central Elbe River, Germany. **Soil and Sediment Contamination**, Boca Raton, v. 18, n. 4, p. 429-444, June 2009.
- EISLER, R. **Mercury hazards to living organisms**. New York: CRC Press, 2006. 297 p.
- GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, Lavras, v. 4, p. 345-390, 2005.
- HIBBERT, D. B. Method validation of modern analytical techniques. **Accreditation Quality Assurance**, Amsterdam, v. 4, p. 352-356, 1999.
- KABATA PENDIAS, A.; SZTEKE, B. **Trace elements in abiotic and biotic environments**. New York: CRC Press, 2015. 458 p.
- LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 42, n. 3, p. 421-428, Feb. 1978.
- LIU, G.; CAI, Y.; O'DRISCOLL, N. **Environmental chemistry and toxicology of mercury**. New York: John Wiley & Sons, 2012. 596 p.
- MARSCHNER, P. **Marschner's mineral nutrition of higher plants**. 3th ed. Londres: Academic Press, 2012. 651 p.

- MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq, 2001. 599 p.
- McBRIDE M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 416 p.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH₄. **North Carolina Soil Test Division**, Raleigh, p. 23-89, 1953.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, New York, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.
- MELLENDEZ PEREZ, J. J. et al. Soil and biomass mercury emissions during a prescribed fire in the Amazonian rain forest. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 96, p. 415-422, Oct. 2014.
- MELO, W. J. de. Mercury sorption and desorption by tropical soils. In: SELIM, H. M. (Ed.). **Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media**. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 147-214.
- MENCH, M. et al. Metal binding with root exudates of low molecular weight. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, n. 4, p. 521-527, Dec. 1988.
- MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. **Deliberação Normativa COPAM nº 166**, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- MORENO, F. N. et al. Induced plant uptake and transport of mercury in the presence of sulphur containing ligands and humic acid. **New Phytologist**, London, v. 166, n. 2, p. 445-454, May 2005.
- NASCIMENTO, R. S. do et al. Extração e fitodisponibilidade de zinco e chumbo em Latossolo tratado com resíduos de siderurgia. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 9, n. 3, p. 322-329, 2014.
- PANNU, R.; SICILIANO, S. D.; O'DRISCOLL, N. J. Quantifying the effects of soil temperature, moisture and sterilization on elemental mercury formation in boreal soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 193, p. 138-146, Oct. 2014.
- PATRA, M.; SHARMA, A. Mercury toxicity in plants. **The Botanical Review**, Oxford, v. 66, n. 3, p. 379-422, 2000.
- PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 7, p. 671-676, 2004.

RAIJ, B. V. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

RAIJ, B. V.; BATAGLIA, O. C. Análise de laboratório. In: OLIVEIRA, A. J. et al. (Ed.). **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília, Embrapa-Sea, 1991. p.81-101.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, n. 3, p. 319-51, Apr. 2004.

REIS, A. T. et al. Extraction of mercury water-soluble fraction from soils: an optimization study. **Geoderma**, Amsterdam, v. 213, p. 255-260, Jan. 2014.

RODRIGUES, S. M. et al. Derivation of soil to plant transfer functions for metals and metalloids: impact of contaminant's availability. **Plant and soil**, The Hague, v. 361, n. 1-2, p. 329-341, 2012.

ROGERS, R. D.; Mc FARLANE, J. C. Factors influencing the volatilization of mercury from soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 8, n. 2, p. 255-260, 1979.

RUNDGREN, S. et al. **Mercury in soil**: distribution, speciation and biological effects. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 1992. 89 p.

SELIN, N. E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. **Annual Review of Environment and Resources**, Palo Alto, v. 34, n. 1, p. 43, Nov. 2009.

SOARES, L. S. et al. Mercúrio em Solos da Região Sudeste do Brasil sem Influência Antropogênica e sua Correlação com as Características Químicas e Físicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa v. 39, n. 3, p. 903-914, 2015.

WANG, D. et al. Release flux of mercury from different environmental surfaces in Chongqing, China. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 11, p. 1845-1854, Sept. 2006.

WINDMÖLLER, C. C. et al. The redox processes in Hg-contaminated soils from Descoberto (Minas Gerais, Brazil): Implications for the mercury cycle. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 112, p. 201-211, Feb. 2015.