

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE UNB DE PLANALTINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

DINÂMICA, FATOR DE ACUMULAÇÃO E SEQUESTRO DE MERCÚRIO PELOS SOLOS, SERAPILHEIRA E FAUNA EDÁFICA DE ECOSSISTEMAS DO CERRADO

IARA OLIVEIRA FERNANDES

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

BRASÍLIA/DF Fevereiro/2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE UNB DE PLANALTINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

IARA OLIVEIRA FERNANDES

DINÂMICA, FATOR DE ACUMULAÇÃO E SEQUESTRO DE MERCÚRIO PELOS SOLOS, SERAPILHEIRA E FAUNA EDÁFICA DE ECOSSISTEMAS DO CERRADO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências Ambientais.

Área de concentração: Estrutura, dinâmica e conservação ambiental

Linha de pesquisa: Manejo e Conservação dos Recursos Naturais

Orientador: Dr. José Vicente Elias Bernardi

BRASÍLIA/DF Fevereiro/2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE UNB DE PLANALTINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

IARA OLIVEIRA FERNANDES

DINÂMICA, FATOR DE ACUMULAÇÃO E SEQUESTRO DE MERCÚRIO PELOS SOLOS, SERAPILHEIRA E FAUNA EDÁFICA DE ECOSSISTEMAS DO CERRADO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de PósGraduação em Ciências Ambientais da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências Ambientais. **Área de concentração:** Estrutura, dinâmica e conservação ambiental. **Linha de pesquisa:** Manejo e Conservação de Recursos Naturais.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Vicente Elias Bernardi – Presidente Universidade de Brasília

Pof. Dr. Ronaldo de Almeida – Titular 1 – Membro Externo Universidade Federal de Rondônia – UNIR

Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos – Titular 2 – Membro Externo Universidade Federal de Rondônia – UNIR

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza – Titular 3 – Membro Interno Universidade de Brasília

> Prof. Dr. Andréia de Almeida – Membro Suplente Universidade de Brasília

Ficha catalográfica

Dedico esta tese aos meus pais, Aida e Gilberto *in memoria*.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao ser divino, ao Deus que acredito, que tem iluminado a minha vida nesses caminhos tortuosos e desafiadores.

A minha mãe Aida, pelo amor que me sustenta e apoio incondicional. Ao meu Pai Gilberto, *in memoria*. E ao meu companheiro pelo amor e carinho de sempre.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Vicente Elias Bernardi, pela confiança depositada e contribuição no aprendizado adiquirido nesses cinco anos. Ao Prof. Dr. José Garrofe Dórea (*in memoria*), pelos ensinamentos e contribuição inestimável na construção desta tese. A Prof. Dra. Erina Vitorio Rodrigues, pelo apoio profissional e amizade nessa caminhada.

Aos colegas e amigos Cintia, Samara, Johnny, Murilo, Esmeralda, Fabiula, Ana, Alex, Vinicius Lima e Ygor. Agradeço em especial a Marta, João, Lucas e Daphne que em forma de amizade representam pra mim o significado do amor, companheirismo, empatia, apoio e parceria, obrigada!

Agradeço a Universidade de Brasília, em especial a Faculdade de Planaltina, PPGCA e LQAA pelo apoio institucional e a CAPES pelo bolsa de fomento, que possibilitaram a execução dessa pesquisa.

Por fim, agradeço a minha psicanalista Adriana Salgado, pelo suporte profissional que me deu forças para seguir nessa caminhada. Tenho certeza que a psicanálise foi essencial para que a minha despedida de Brasília fosse menos dolorosa e que esse ciclo se encerrasse com sentimento de realização! A todos que aqui não foram citados, mas que contribuiram para esse processo, meus sinceros agradecimentos!

	/
CUL	$\mathbf{I} \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{I} \mathbf{O}$
SUI	IANIO

1.	Introdução geral	14
2.	Objetivos	16
	2.1 Objetivo geral	16
	2.2 Objetivos específicos	16
3.	Contextualização	17
	3.1 Mercúrio no solo	17
4.	Referências	21
CA	APÍTULO 1	28
UN	MA ANÁLISE CIENCIOMÉTRICA DA PESQUISA SOBRE MERCÚRI (HG) NO SOLO NO MUNDO (1991-2020)*	O 28
1.	Introdução	29
2.	Método	31
3.	Resultados e Discussão	32
	3.1 Análise de coautoria	33
	3.2 Análise de palavras-chave e citações	39
	3.3 Pontos fortes, limitações e desafios da pesquisa	42
4.	Observações finais	42
Ap	pêndice A	43
5.	Referências	44
CA		
	APÍTULO 2	53
DI	APÍTULO 2 STRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL*	53 , E 53
DI 1.	APÍTULO 2 STRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução	53 , E 53 54
DI 1. 2.	APÍTULO 2 STRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia	53 , E 53 54 57
DI 1. 2. 2	APÍTULO 2 STRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia 2.1 Área de estudo	53 , E 53 54 57 57
DI 1. 2.	 APÍTULO 2 ISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia 2.1 Área de estudo 2.2. Coleta de amostras 	53 , E 53 54 57 57 58
DI 1 2	 APÍTULO 2 ISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia 2.1 Área de estudo 2.2. Coleta de amostras 2.3 Determinação de mercúrio 	53 , E 53 54 57 57 58 60
DI 1. 2.	 APÍTULO 2 ASTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia 2.1 Área de estudo 2.2. Coleta de amostras 2.3 Determinação de mercúrio 2.4. Análise de enxofre e matéria orgânica e pH do solo 	53 , E 53 54 57 57 58 60 60
DI 1. 2. 3.	 APÍTULO 2 ASTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia 2.1 Área de estudo 2.2. Coleta de amostras 2.3 Determinação de mercúrio 2.4. Análise de enxofre e matéria orgânica e pH do solo Resultados 	53 , E 53 54 57 57 58 60 60 62
DI 1. 2. 3.	 APÍTULO 2 ASTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia 2.1 Área de estudo 2.2. Coleta de amostras 2.3 Determinação de mercúrio 2.4. Análise de enxofre e matéria orgânica e pH do solo Resultados 3.1. Solo e serapilheira 	53 , E 53 54 57 57 58 60 60 62
DI 1. 2. 3.	 APÍTULO 2 ASTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL* Introdução Metodologia 2.1 Área de estudo 2.2. Coleta de amostras 2.3 Determinação de mercúrio 2.4. Análise de enxofre e matéria orgânica e pH do solo Resultados 3.1. Solo e serapilheira 3.2. Organismos do solo 	53 , E 53 54 57 57 58 60 60 62 62 64

4.1	Solo e serrapilheira	68
4.2	Organismos do solo	70
5. L	imitações e desafios da pesquisa	72
6. (Conclusões	73
7. F	Referências	74
Apé	êndice	84
CA	PÍTULO 3	85
DIN	NÂMICA DO MERCÚRIO NOS ORGANISMOS DO SOLO EM UMA RESERVA ECOLÓGICA DE SAVANA NO BRASIL	85
1.	Introdução	86
2.	Metodologia	88
2.1.	Área de estudo	88
2.2.	Coleta das amostras	89
2.3.	Determinação de Hg	90
2.4.	Análise da matéria orgânica e pH	91
2.5.	Cálculo do BAF	91
2.6.	Análise estatística	92
3.	Resultados	93
3.1.	Solo e serapilheira	93
3.2.	Organismos do solo	94
4.	Discussão1	104
4.1.	Solo e Serapilheira1	104
4.2.	Organismos do solo1	105
5.	Limitações e desafios da pesquisa1	108
6.	Conclusões 1	108
7.	Referências 1	109
An	exo 1 1	115
со	NSIDERAÇÕES FINAIS 1	17
And	exo Geral1	18

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BAF Fator de bioacumulação
- CCC Coeficiente de correlação cofenética
- COT Carbono orgânico total do solo
- ESECAE Estação Ecológica de Águas Emendadas
- HCA Análise hierárquica de agrupamento
- HgT Mercúrio total
- MeHG Metil-mercúrio
- MOS Matéria orgânica do solo

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1. Gráfico de dispersão do número de publicações de mercúrio (Hg) no solo em função dos anos estudados.	32
Figura 2. Mapa de calor ilustrando publicações de Hg no solo e países de origem.	33
Figura 3 . Atividade de pesquisa em rede organizada por países. As cores denotam agrupamento entre elas.	34
Figura 4. Redes de autoria de publicações. As cores denotam agrupamento entre elas.	34
Figura 5. Redes formadas a partir de associações das palavras-chave mais citadas nas publicações selecionadas identificadas por cores; tamanho do nó denota frequência de ocorrência.	35
Capítulo 2	
Figura 1. Mapa de localização dos pontos amostrais da planície aluvial do Médio Rio Araguaia, em Cocalinho, Mato Grosso, Brasil.	58
Figura 2 . (a) estrato arbóreo na área de preservação permanente da fazenda; (b) estrato arbóreo-arbustivo nas margens do Rio Araguaia no Brasil; (c) lixo da área da fazenda e (d) lixo das margens do Rio Araguaia no Brasil.	59
Figura 3 . Concentração de HgT (ng.g ⁻¹) nos compartimentos de solo e serapilheira na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.	63
Figura 4 . Regressão múltipla das concentrações de HgT no solo com conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS) e pH do solo na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.	64
Figura 5 . Regressão linear das concentrações de HgT nos organismos do solo em relação às concentrações de HgT no solo. Relação entre as concentrações medidas de HgT em organismos e as concentrações de Hg previstas por regressão em organismos do solo na área de estudo do Médio Araguaia, no Brasil.	66

Figura 6. Regressão linear das concentrações de HgT nos organismos do solo em
relação às concentrações de Hg na serapilheira. Relação entre concentrações
medidas de HgT em organismos e concentrações de Hg previstas por regressão em
organismos do solo na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.67

9

Figura 7. Dendrograma do agrupamento hierárquico de organismos do solo^{*} coletados na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil com base na concentração de HgT nos organismos e no fator de bioacumulação baseado em serapilheira (BAF) (ccc = 0,864).

Capítulo 3

Figura 1. Mapa de localização dos pontos amostrados na Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE)- DF.	90
Figura 2. Diagrama de processamento das amostras por ponto de amostragem.	91
Figura 3. Concentrações de HgT (ng.g ⁻¹) nos compartimentos solo e serapilheira.	94
Figura 4. Regressão das concentrações de HgT no solo com os teores de Matéria orgânica (MO).	95
Figura 5. Resultado do BAF calculado com base nas concentrações de HgT no solo (a) e indicação dos valores de BAF entre 1 e 2 nas linhas tracejadas (b).	99
Figura 6. Resultado do BAF calculado com base nas concentrações de HgT na serapilheira (a) e indicação dos valores de BAF entre 1 e 2 nas linhas tracejadas (b).	100
Figura 7. Frequência de organismos no solo com base nas ordens e na concentração de HgT na Estação Ecológica de Águas Emendadas, Brazil.	101
Figura 8 - Distribuição das ordens de organismos do solo da ESECAE em relação ao tamanho médio, BAF _{serr} e concentração de HgT.	102
Figura 9. Agrupamento e frequência dos organismos do solo com base no hábito alimentar e na concentração de HgT na Estação Ecológica de Águas Emendadas, Brazil.	103
Figura 10. Distribuição do hábito alimentar dos grupos de organismos do solo da ESECAE em relação ao tamanho médio, BAF _{serr} e concentração de HgT.	104
Figura 11. Distribuição do hábito alimentar dos grupos de organismos do solo da ESECAE em relação ao tamanho médio, BAF _{serr} e concentração de HgT.	105

68

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1. Resumo dos clusters da rede de coautoria e descrição das principais áreas de pesquisa extraídas de 1.425 publicações entre 1991 e 2020; organizado por número de autores.	36
Tabela 2. Palavras-chave (incluindo título e resumo) classificadas por frequênciaem artigos que tratam de mercúrio no solo	40
Tabela 3. Ranking dos dez artigos mais citados entre as publicações analisadas	41
Capítulo 2	
Tabela 1. Mean concentration of HgT in soil and litter samples in the Middle Araguaia study area in Brazil	62
Tabela 2 . Identificação dos níveis de ordem e família e concentração média deHgT em organismos encontrados na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.	64
Tabela 3. Ordem dos organismos* representando cada grupo formado com baseno fator de bioacumulação (FAB) na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.	68
Capítulo 3	

Tabela 1 - Identificação e concentração média de HgT dos organismos do solo	06
encontrados na Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE).	90

RESUMO GERAL: O mercúrio (Hg) é um encontrado naturalmente no ambiente, apresentando diferentes formas e concentrações que o tornam bioacumulável, tóxico e persistente. Reconhecido como um poluente de controle primário global, a importância dos estudos sobre o Hg cresceu após a adoção da Convenção de Minamata em 2013, documento juridicamente vinculado que regulamenta as minas e emissões de mercúrio a nível mundial. O bioma Cerrado, ou Savana brasileira, é conhecido por sua biodiversidade, especialmente espécies endêmicas, e as pesquisas sobre a dinâmica desse elemento nesse ambiente são insuficientes. O presente estudo irá focar em duas regiões distintas do Cerrado, uma no Médio Araguaia, que faz parte da bacia hidrográfica Araguaia-Tocantins, e outra na Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE), em Brasília-DF. O estudo tem como objetivo geral determinar a distribuição do mercúrio nos compartimentos do ecossistema terrestre solo, serapilheira e artrópodes do solo na região do Cerrado brasileiro. Assim, a tese está composta por três capítulos: o primeiro realiza uma revisão cienciométrica da pesquisa global de Hg no solo, contextualizando os temas de estudo. O segundo e terceiro capítulos se aprofundam nas concentrações de Hg no solo, na serapilheira e nos organismos do solo nas áreas de estudo, com foco na compreensão da dinâmica desse elemento nesses compartimentos. A ênfase está no Hg nos organismos do solo, e na utilização do fator de bioacumulação (BAF) para avaliar a biomagnificação do Hg através dos níveis tróficos desses organismos.

PALAVRAS-CHAVE: Ciclo do Hg; Savana brasileira; Análise cienciométrica; Poluição química, Nível trófico

GENERAL ABSTRACT: O mercúrio (Hg) é um encontrado naturalmente no ambiente, apresentando diferentes formas e concentrações que o tornam bioacumulável, tóxico e persistente. Reconhecido como um poluente de controle primário global, a importância dos estudos sobre o Hg cresceu após a adoção da Convenção de Minamata em 2013, documento juridicamente vinculado que regulamenta as minas e emissões de mercúrio a nível mundial. O bioma Cerrado, ou Savana brasileira, é conhecido por sua biodiversidade, especialmente espécies endêmicas, e as pesquisas sobre a dinâmica desse elemento nesse ambiente são insuficientes. O presente estudo irá focar em duas regiões distintas do Cerrado, uma no Médio Araguaia, que faz parte da bacia hidrográfica Araguaia-Tocantins, e outra na Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE), em Brasília-DF. O estudo tem como objetivo geral determinar a distribuição do mercúrio nos compartimentos do ecossistema terrestre solo, serapilheira e artrópodes do solo na região do Cerrado brasileiro. Assim, a tese está composta por três capítulos: o primeiro realiza uma revisão cienciométrica da pesquisa global de Hg no solo, contextualizando os temas de estudo. O segundo e terceiro capítulos se aprofundam nas concentrações de Hg no solo, na serapilheira e nos organismos do solo nas áreas de estudo, com foco na compreensão da dinâmica desse elemento nesses compartimentos. A ênfase está no Hg nos organismos do solo, e na utilização do fator de bioacumulação (BAF) para avaliar a biomagnificação do Hg através dos níveis tróficos desses organismos.

KEYWORDS: Hg cycle; Brazilian savannah; Scientometric analysis; Chemical pollution; trophic level.

1. Introdução geral

O mercúrio (Hg) é um elemento que pode ocorrer naturalmente nas rochas, plantas, animais, ambientes aquáticos e no ar, no entanto a forma química e concentração que se encontra no ambiente podem conferir a esse metal poder bioacumulativo, tóxico e persistente no ambiente (Mahbub et al., 2017b). Assim o Hg é apontado como um poluente global de controle primário pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Mahbub et al., 2017a; UNEP, 2019).

Devido às suas características, o Hg ganhou atenção especial em todo o mundo, principalmente após o incidente de Minamata, no Japão, em 1956 que provocou a morte de centenas de pessoas e contaminou outras milhares (Fitzgerald e Lamborg, 2003; Outridge et al., 2018; Silva et al., 2017). Tal incidente forçou o surgimento da Convenção de Minamata, com o texto aprovado no final de 2013, o qual proíbe novas minas de mercúrio, controla emissões no ar, na terra e na água (World Organization of the United Nations, 2018). No Brasil, o texto entrou em vigor em novembro de 2017 e a sua promulgação se deu pela publicação do Decreto Nº 9.470, de 14 de agosto de 2018.

Na atmosfera o Hg está na forma elementar (Hg⁰- vapor) e pode permanecer por um ano até retornar a terra, lagos, mar e gelo (Morel et al., 1998). Assim, embora as principais emissões de Hg sejam de fontes pontuais, a poluição por esse elemento é global (Ci, Zhang e Wang, 2012; Morel et al., 1998; Obrist et al., 2009; Obrist et al., 2011). Por consequência, as mudanças no ecossistema podem alterar a relação entre fonte e sumidouro do Hg no ambiente. As usinas de combustível fóssil, por exemplo, são fontes antropogênicas de emissão de poluentes para atmosfera, como os óxidos de nitrogênio (NOx) e dióxido de enxofre (SO₂), esses por sua vez influenciam a química atmosférica do Hg, modificando seu padrão local de deposição (Pirrone et al., 2010) influenciando indiretamente no incremento de Hg²⁺ (forma oxidada de alta mobilidade) na superfície, aumentando sua disponibilidade para a metilação bacteriana e consequente bioacumulação nos organismos do solo (Beckers et al., 2019; Clarkson, 1993; Rimmer et al., 2010; Rodenhouse et al., 2019).

O deslocamento direto do Hg através do escoamento superficial das estradas, é potencialmente mais danoso para o ambiente do solo, do que a deposição atmosférica, porque o processo de hidrólise favorece ainda mais a adsorção do Hg⁺² pelos minerais coloidais (Zuo et al., 2013). Os solos tropicais possuem alto potencial de adsorção de íons de metais como o mercúrio, porque sua mobilidade é mais intensa em condições ácidas, pois

depende do pH e do potencial de redução e salinidade (Lair et al., 2007). Além disso, a permanência de espécies do Hg no solo é favorecida devido à capacidade de troca de cátions dos argilominerais, e através da grande afinidade do metal com os ânions orgânicos e os oxihidróxidos de Al e Fe (Poissant e Casimir, 1998; Šípková et al., 2016). Entretanto, especialmente os minerais argilosos como, a caulinita, a montmorilonita e a ilita, que são compostos por partículas muito finas, são capazes de interagir diretamente com as moléculas de mercúrio (Gabriel e Williamson, 2004).

No Brasil, os estudos sobre a acumulação de Hg na fauna do solo estão concentrados no bioma Mata Atlântica. Alguns desses mostraram que o solo e a serapilheira dessas regiões tendem a estocar altas concentrações de mercúrio, podendo afetar a abundância e a riqueza da fauna do solo (Buch et al., 2015; Buch et al., 2017; Silva-Filho et al., 2006). Tais estudos elucidam a importância da investigação da dinâmica do Hg no ambiente tropical, onde as concentrações na serapilheira atingem valores de alta magnitude se comparado às florestas temperadas e boreais (Teixeira et al., 2012).

O Cerrado é um bioma brasileiro de grande biodiversidade, rico principalmente em espécies endêmicas, que apresentam alto grau de ameaça, por isso é um dos dezenove *hotspots* do mundo (Buch et al., 2015). Carvalho et al. (2019) estudaram sobre o Hg no ambiente terrestre do Cerrado. Nesse estudo foram analisadas amostras de 45 perfis de solos datadas de 1998 e comprovou-se que as concentrações naturais de Hg são baixas e correlacionaram-se positivamente com os principais óxidos encontrados em solos tropicais. No entanto, há uma lacuna em relação aos estudos que visam compreender a dinâmica do mercúrio nesse bioma, principalmente sua acumulação na serapilheira e na fauna do solo.

O presente trabalho irá focar em duas regiões distintas do Cerrado, uma delas está inserida no Médio Araguaia que faz parte da bacia hidrográfica do Araguaia-Tocantins, considerada um dos sistemas fluviais de grande importância da América do Sul (Latrubesse e Stevaux, 2007). O rio Araguaia flui por meio do Cerrado e da Floresta Amazônica e em períodos de cheia forma a planície de inundação na região do Médio Araguaia, formando lagos (Latrubesse e Stevaux, 2007; Valente, Latrubesse e Ferreira, 2013).

A segunda região de estudo está situada no Centro-Oeste do Brasil, a Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE), em Brasília-DF. Segundo o Instituto Brasília Ambiental (IBRAM), a ESECAE consiste em uma das mais importantes reservas naturais do Distrito Federal, onde ocorre o fenômeno único da união de duas grandes bacias da América Latina, a Tocantins/Araguaia e a Platina. Assim, o foco será dado ao Hg e o

entendimento de sua dinâmica nos compartimentos solo, serapilheira e biota (artrópodes) do solo, por meio do fator de bioacumulação (BAF), a fim de realizar estudos acerca dos níveis de concentração desse poluente nesses ambientes supracitados.

Dessa forma, a tese está composta por três capítulos: o primeiro trará uma revisão cienciométrica sobre a pesquisa do Hg no solo, a fim de contextualizar os tópicos de pesquisa que abordam a dinâmica desse elemento no mundo; o segundo e terceiro capítulo compõem um estudo mais aprofundado das concentrações de Hg nos solos, serapilheira e organismos do solo das áreas de estudo, relacionando essas concentrações entre si, a fim de compreender como se dá a dinâmica desse elemento nesses compartimentos. Nesses últimos capítulos o foco principal é dado ao Hg presente nos organismos do solo, utilizando o fator de bioacumulação (BAF) como ferramenta, a fim de avaliar a biomagnificação desse elemento ao longo dos níveis tróficos ocupados por esses organismos nas áreas de estudo.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Determinar a distribuição do mercúrio nos compartimentos do ecossistema terrestre solo, serapilheira e artrópodes do solo na região do Cerrado brasileiro.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar uma revisão cienciométrica do Hg no solo, no mundo;
- Analisar a concentração de mercúrio total (HgT) nas amostras de solo, serapilheira e organismos do solo;
- Relacionar a concentração de HgT com o pH, teores de matéria orgânica (MO) e concentração de enxofre (S) no solo;
- Determinar qual dos compartimentos, serapilheira ou solo, tem maior correlação com a concentração do HgT nos organismos do solo.
- Avaliar o potencial de biomagnificação do HgT do solo e/ou serapilheira na rede trófica ocupada pelos diversos tipos de organismos do solo.

3. Contextualização

3.1 Mercúrio no solo

A mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade do Hg na superfície dependem de suas formas químicas específicas e de suas interações com os diferentes constituintes do solo e dos sedimentos (Fernández-Martínez et al., 2014). No solo o Hg estabelece forte relação com o conteúdo de matéria orgânica (MO), enxofre (S) e os níveis do pH (He et al., 2019; Melamed e Villas Bôas, 2002; Rodenhouse et al., 2019).

A depender da geoquímica do solo o Metil-mercúrio (MeHg) pode estabelecer correlações positivas com o conteúdo de carbono orgânico total do solo (COT), pois a decomposição da MO está intimamente relacionada com a formação desse organometálico (Tomiyasu et al. 2012; Tomiyasu et al. 2017). Por outro lado, alguns estudos comprovam que em solos com altos índices de COT as concentrações de MeHg podem se correlacionar negativamente, devido ao aumento da complexação do mercúrio inorgânico com o COT e consequente redução na sua biodisponibilidade aos microrganismos metilantes (Dang et al., 2015; Ullrich et al., 2001).

A mobilidade de Hg no solo também é determinada pelos níveis do pH (Wallschläger, Desai e Wilken, 1996), de forma que em solos ácidos a MO é um fator dominante, e em solos neutros e alcalinos os componentes minerais influenciam mais na solubilidade desse metal (Xu et al., 2015). Dessa forma, o pH do solo junto com o teor de MO é determinante no processo de volatilização do Hg, isso porque em solos alcalinos ele está mais disponível para sofrer redução enzimática pelos microrganismos da forma Hg²⁺ para Hg⁰, já em solos ácidos esse processo de volatilização é lento, porque a maior parte do Hg²⁺ é complexada pela MO e a atividade enzimática se encerra em pH baixo (Mahbub et al., 2017b).

O enxofre (S) pode estabelecer correlações positivas com o Hg em solos com maior conteúdo de matéria orgânica, pois a ligação do Hg com a MO envolve pelo menos um grupo funcional de S, afetando a mobilidade desse metal (Palmieri et al., 2006; Skyllberg et al., 2000; Száková et al., 2016). O S pode formar espécimes quimicamente estáveis com o Hg, como o sulfeto de mercúrio (HgS) que não é muito reativo ou móvel, assim, com a formação desse composto o Hg fica menos disponível para metilação e consequentemente bioacumulação nos organismos do solo (Reis et al., 2010). De forma geral, o conteúdo de MO pode afetar a especiação, solubilidade, mobilidade e toxicidade do Hg (Száková et al., 2016; He et al., 2019).

Como supracitado, o teor de MO é uma importante variável quando se trata do Hg no solo, assim uma atenção especial deve ser dada à camada orgânica do solo. Tal camada tem sua composição influenciada pela serapilheira, um importante compartimento no acúmulo de Hg, e em áreas florestais tende a estocar altas concentrações desse metal (Buch et al., 2015). Tais concentrações são influenciadas pela composição da serapilheira, como a relação Carbono/Nitrogênio (Ma et al., 2017). Os níveis de Hg nesse compartimento podem ser tão altos em relação aos demais, que em áreas florestais da Amazônia brasileira, durante um incêndio, por exemplo, a serapilheira junto com o horizonte orgânico (O) do solo, representaram 78% do Hg que era liberado do solo para atmosfera (Melendez-Perez et al., 2014).

É importante destacar que apesar de grande parte dos estudos investigarem o comportamento do Hg em solos contaminados, as emissões de Hg⁰ para atmosfera em solos não contaminados são parcialmente controlados por processos bióticos, havendo assim a necessidade que mais pesquisas sejam feitas nesses solos (Fritsche, Obrist e Alewell, 2008). De modo que, aliado a esses processos, o tipo de solo, o horizonte orgânico e sua geoquímica influenciam na forma que o Hg estará presente e consequentemente na sua disponibilidade, tanto para os microrganismos quanto para a sua emissão para a atmosfera.

3.2 Fator de Bioacumulação (BAF) em organismos terrestres

A bioacumulação é um processo no qual uma substância química é absorvida em um organismo através da exposição ou ingestão dessa substância e para medir tal processo pode-se utilizar o fator de bioacumulação - BAF (Ivanciuc, Ivanciuc O. e Klein, 2006), definido por Cortet et al. (1999) como a razão entre a concentração de um produto químico acumulado dentro de um organismo e a sua concentração no ambiente circundante (ou alimento). Este índice é muito utilizado para entender os riscos ecológicos de substâncias químicas orgânicas nos ecossistemas (Burkhard et al., 2010; Wang et al., 2017). O acúmulo do Hg com o aumento do nível trófico, ou biomagnificação também pode ser estimado por meio de modelos e alguns consideram a concentração de Hg, MeHg ou isótopos estáveis de nitrogênio (Newman et al., 2011; Rieder et al., 2011).

O Hg pode apresentar um risco potencial para os organismos do solo, mas nossa compreensão da bioacumulação de mercúrio nos organismos que habitam esse ambiente ainda é limitada (Dang et al., 2015). A menor exploração da toxicidade e biogeoquímica do

Hg nesses habitats pode estar relacionada com a baixa concentração da linha de base e bioconcentração de Hg no sistema terrestre (Mahbub et al., 2017b; Tipping et al., 2010), mas também a complexidade e diversas interações que ocorrem no sistema solo, que são diferentes do ambiente aquático.

A maioria dos trabalhos sobre bioacumulação de Hg em invertebrados do solo é feita com minhocas, devido à baixa mortalidade desses organismos em altos níveis de mercúrio (Da Silva et al., 2016; He et al., 2018; Mahbub et al., 2017b; Rieder et al., 2011). Nesses invertebrados a bioacumulação também pode ser estimada por meio de modelos cinéticos, que consideram a taxa de ingestão de Hg pelas minhocas e as características do solo, como conteúdo de matéria orgânica (Dang et al., 2015).

A comparação entre o acúmulo de Hg na cadeia aquática e terrestre foi feita em um único experimento pela primeira vez por Tsui (2019), mas a investigação do Hg nos níveis tróficos de invertebrados do solo, aves e vertebrados já vem sendo feito há algum tempo (Crisol et al. 2008; Rimmer et al., 2010). Já foi comprovado, por exemplo, o acúmulo de Hg em animais terrestres através do consumo de plantas (Henriques et al., 2013) e se por um lado no ambiente aquático os peixes são fonte de acúmulo de Hg, no ambiente terrestre o arroz é indicado como fonte igualmente importante (Abeysinghe et al., 2017; Mahbub et al., 2017b).

O acúmulo, transferência e transformação de mercúrio em áreas contaminadas de um ecossistema de floresta temperada da Eslovênia, utilizando o BAF, foram estudados por Gnamuš, Byrne, e Horvat (2000). Foi observado o acúmulo de MeHg em níveis tróficos mais altos da cadeia alimentar terrestre, composta por plantas, herbívoros (*Capreolus capreolus L.* e *Rupicapra rupicapra L.*) e carnívoros (*Felis lynx L.* e *Canis lúpus L.*), onde o BAF foi calculado considerando o acúmulo de Hg total e MeHg entre os níveis de produtores primários (plantas) e os principais consumidores (mamíferos carnívoros). Da mesma forma, um estudo feito com animais de pastejo no noroeste de Portugal, concluiu que culturas para alimentação animal em solos poluídos por Hg são uma maneira eficaz de entrada de formas organo-metálicas de Hg na cadeia alimentar terrestre (Henriques et al., 2013). Nesse estudo o BAF foi utilizado como variável de uma equação para estimar a concentração de Hg total nos órgãos das ovelhas e vacas.

Apesar do acúmulo de Hg ser mais investigado em uma teia trófica maior, uma atenção especial deve ser dada aos organismos do micro-habitat solo, que exercem fundamental importância na transferência do Hg para os níveis superiores, como mostra o estudo feito por Cristol et al. (2008) ao longo de um rio contaminado na Virginia (EUA). Tal trabalho revelou que as aranhas liberavam grande parte de Hg na dieta, concluindo que a poluição por Hg em ambientes aquáticos pode se transformar em habitats terrestres, onde se biomagnifica para níveis de pássaros canoros. A concentração de Hg nos artrópodes do solo foi considerada um fator importante no acúmulo desse metal para os níveis tróficos superiores em florestas de alta altitude dos Estados Unidos (Rimmer et al., 2010). Nesse estudo as concentrações de Hg no sapinho de Bicknell (*Catharus bicknelli*), consumidor de nível trófico mais alto, variaram ao longo do verão em resposta a uma mudança de dieta relacionada à alteração da disponibilidade de presas de artrópodes.

Quando a estrutura da rede alimentar e as fontes de Hg são conhecidas, a influência dos organismos do solo na transferência do Hg fica mais evidente, como no estudo feito por Yung et al. (2019) sobre a transferência de Hg do solo-urtiga-inseto em um aterro sanitário de cloro e álcalis revegetado na França. Nesse estudo, os insetos foram considerados vetores essenciais da transferência do Hg para predadores terrestres de topo. O BAF foi utilizado para medir o acúmulo de Hg total do solo para a planta e o fator de biomagnificação foi calculado, baseado nos táxons ao longo da teia trófica (Yung et al., 2019).

No entanto, quando estudos de bioacumulação e biomagnificação são feitos em ambientes florestais, com ausência de fonte direta de Hg, a falta de conhecimento sobre a estrutura da teia alimentar dos organismos do solo é um ponto crítico, como observado por Rodenhouse et al. (2019). Os autores investigaram a variação espacial em pequena escala na bioacumulação de Hg em uma floresta do leste dos Estados Unidos, e constataram a dependência dos seus resultados com a estrutura da teia alimentar dos artrópodes do solo (aranhas, milípedes, besouros, centopéias e larvas não identificadas), que em sua grande maioria possuíam dietas reais pouco conhecidas e altamente variáveis, além da falta de conhecimento da escala de movimento para a maioria dos táxons de invertebrados (Rodenhouse et al., 2019). Apesar disso, o estudo mostrou que as concentrações de MeHg variaram entre os táxons e foi relacionado à localização e a posição trófica, calculada com base em isótopos estáveis de nitrogênio (δ 15 N).

De forma geral os estudos sobre a bioacumulação de Hg em artrópodes da superfície do solo são escassos e é preciso que a dinâmica desse elemento nesse compartimento seja mais investigada. Principalmente na camada de serapilheira das florestas tropicais, que é um habitat favorável ao desenvolvimento da fauna edáfica, mas ainda é pouco conhecida (Bastos e Harada, 2011). Um fator importante é o contato próximo que esses organismos têm com os contaminantes presentes no solo, o que representa um risco para mamíferos e aves, já que eles fazem parte da dieta alimentar desses animais (Heikens, Peijnenburg, e Hendriks, 2001). Além disso, os invertebrados do solo desempenham funções ecológicas importantes nos ecossistemas, como detritívoras e predatórias, nas teias tróficas da serapilheira e do interior do solo, contribuindo para ciclagem dos nutrientes, revolvimento do solo, incorporação da matéria orgânica e controle biológico de pragas do solo (De Melo et al., 2009).

4. Referências

- Abeysinghe, K. S., Qiu, G., Goodale, E., Anderson, C. W., Bishop, K., Evers, D. C., ... & Quan, R. C. (2017). Mercury flow through an Asian rice-based food web. Environmental Pollution, 229, 219-228.
- Bastos, A. H. D. S., & Harada, A. Y. (2011). Leaf-litter amount as a fator in the structure of a ponerine ants community (Hymenoptera, Formicidae, Ponerinae) in an eastern Amazonian rainforest, Brazil. Revista Brasileira de Entomologia, 55(4), 589-596.
- Beckers, F., Awad, Y. M., Beiyuan, J., Abrigata, J., Mothes, S., Tsang, D. C., ... & Rinklebe, J. (2019). Impact of biochar on mobilization, methylation, and ethylation of mercury under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil. Environment international, 127, 276-290.
- Buch, A. C., Brown, G. G., Correia, M. E. F., Lourençato, L. F., & Silva-Filho, E. V. (2017). Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: impact on earthworms. Science of the Total Environment, 589, 222-231.
- Buch, A. C., Correia, M. E. F., Teixeira, D. C., & Silva-Filho, E. V. (2015). Characterization of soil fauna under the influence of mercury atmospheric deposition in Atlantic Forest, Rio de Janeiro, Brazil. Journal of Environmental Sciences, 32, 217-227.
- Burkhard, L. P., Cook, P. M., & Lukasewycz, M. T. (2010). Direct application of biotasediment accumulation fators. Environmental toxicology and chemistry, 29(1), 230-236.
- Carvalho, G. S., Oliveira, J. R., Curi, N., Schulze, D. G., & Marques, J. J. (2019). Selenium and mercury in Brazilian Cerrado soils and their relationships with physical and chemical soil characteristics. Chemosphere, 218, 412-415.

- Ci, Z., Zhang, X., & Wang, Z. (2012). Enhancing atmospheric mercury research in China to improve the current understanding of the global mercury cycle: the nee d for urgent and closely coordinated efforts. Environ. Sci. Technol. 46(11), 5636–5642.
- Clarkson, T. W. (1993). Mercury: major issues in environmental health. Environmental health perspectives, 100, 31-38.
- Cortet, J., Gomot-De Vauflery, A., Poinsot-Balaguer, N., Gomot, L., Texier, C., & Cluzeau,D. (1999). The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. European Journal of Soil Biology, 35(3), 115-134.
- Cristol, D. A., Brasso, R. L., Condon, A. M., Fovargue, R. E., Friedman, S. L., Hallinger, K. K., ... & White, A. E. (2008). The movement of aquatic mercury through terrestrial food webs. Science, 320(5874), 335-335.
- Da Silva, E., Nahmani, J., Lapied, E., Alphonse, V., Garnier-Zarli, E., & Bousserrhine, N. (2016). Toxicity of mercury to the earthworm Pontoscolex corethrurus in a tropical soil of French Guiana. Applied Soil Ecology, 104, 79-84.
- Dang, F., Zhao, J., Greenfield, B. K., Zhong, H., Wang, Y., Yang, Z., & Zhou, D. (2015). Soil geochemistry and digestive solubilization control mercury bioaccumulation in the earthworm Pheretima guillemi. Journal of hazardous materials, 292, 44-51.
- De Melo, F. V., Brown, G. G., Constantino, R., Louzada, J. N., Luizão, F. J., de Morais, J.
 W., & Zanetti, R. (2009). A importância da meso e macrofauna do solo na fertilidade e como bioindicadores. Embrapa Florestas-Artigo em periódico indexado (ALICE).
- F. O. (org.). Águas Emendadas. Secretária de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente.Brasília: Saduma, 1 ed., 542 p.
- Fernández-Martínez, R., Loredo, J., Ordóñez, A., & Rucandio, I. (2014). Mercury availability by operationally defined fractionation in granulometric distributions of soils and mine wastes from an abandoned cinnabar mine. Environmental Science: Processes & Impacts, 16(5), 1069-1075.
- Fitzgerald, W. F., & Lamborg, C. H. (2003). Geochemistry of mercury in the environment. TrGeo, 9, 612.
- Fritsche, J., Obrist, D., & Alewell, C. (2008). Evidence of microbial control of Hg0 emissions from uncontaminated terrestrial soils. Journal of plant nutrition and soil science, 171(2), 200-209.

- Gabriel, M. C., & Williamson, D. G. (2004). Principal biogeochemical fators affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. Environmental geochemistry and health, 26(3-4), 421-434.
- Gnamuš, A., Byrne, A. R., & Horvat, M. (2000). Mercury in the soil-plant-deer- predator food chain of a temperate forest in Slovenia. Environmental science & technology, 34(16), 3337-3345
- He, C., Arizono, K., Ji, H., Yakushiji, Y., Zhang, D., Huang, K., & Ishibashi, Y. (2018). Comparison of mercury and methylmercury bioaccumulation in earthworms (Bimastus parvus) native to landfill-leachate-contaminated forest soil. The Journal of toxicological sciences, 43(7), 459-471.
- He, M., Tian, L., Braaten, H. F. V., Wu, Q., Luo, J., Cai, L. M., ... & Lin, Y. (2019). Mercury–Organic Matter Interactions in Soils and Sediments: Angel or Devil?. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 102(5), 621-627.
- Heikens, A., Peijnenburg, W. J. G. M., & Hendriks, A. J. (2001). Bioaccumulation of heavy metals in terrestrial invertebrates. Environmental Pollution, 113(3), 385-393.
- Henriques, B., Rodrigues, S. M., Coelho, C., Cruz, N., Duarte, A. C., Römkens, P. F. A. M.,
 & Pereira, E. (2013). Risks associated with the transfer of toxic organo- metallic mercury from soils into the terrestrial feed chain. Environment international, 59, 408-417.
- Ivanciuc, T., Ivanciuc, O., & Klein, D. J. (2006). Modeling the bioconcentration fators and bioaccumulation fators of polychlorinated biphenyls with posetic quantitative superstructure/activity relationships (QSSAR). Molecular Diversity, 10(2), 133-145.
- Lair, G. J., Gerzabek, M. H., & Haberhauer, G. (2007). Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. Environmental Chemistry Letters, 5(1), 23-27.
- Latrubesse, E. M., & Stevaux, J. C. (2007). Características físico-bióticas e problemas ambientais associados à planície aluvial do Rio Araguaia, Brasil Central. Revista Geociências-UNG-Ser, 5(1), 65-73.
- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Naidu, R., Andrews, S., & Megharaj, M. (2017b). Mercury toxicity to terrestrial biota. Ecological Indicators, 74, 451-462.
- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Andrews, S., Venter, H., Naidu, R., & Megharaj, M. (2017a). Bioaugmentation and nutrient amendment decrease concentration of mercury in

contaminated soil. Science of The Total Environment, 576, 303-309.

- Melamed, R. G., & Villas Bôas, R. C. (2002). Mecanismos de interação físico química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro. CETEM.
- Melendez-Perez, J. J., Fostier, A. H., Carvalho Jr, J. A., Windmöller, C. C., Santos, J. C., & Carpi, A. (2014). Soil and biomass mercury emissions during a prescribed fire in the Amazonian rain forest. Atmospheric Environment, 96, 415-422.
- Morel, F. M., Kraepiel, A. M., & Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. Annual review of ecology and systematics, 29(1), 543-566.
- Newman, M. C., Xu, X., Condon, A., & Liang, L. (2011). Floodplain methylmercury biomagnification fator higher than that of the contiguous river (South River, Virginia USA). Environmental pollution, 159(10), 2840-2844
- Obrist, D., Johnson, D. W., & Lindberg, S. E. (2009). Mercury concentrations and pools in four Sierra Nevada forest sites, and relationships to organic carbon and nitrogen. Biogeosciences Discussions, 6(1).
- Obrist, D., Johnson, D. W., Lindberg, S. E., Luo, Y., Hararuk, O., Bracho, R., ... & Ollinger,
 S. V. (2011). Mercury distribution across 14 US forests. Part I: Spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils. Environmental science & technology, 45(9), 3974-3981.
- Outridge, P. M., Mason, R. P., Wang, F., Guerrero, S., & Heimburger-Boavida, L. E. (2018). Updated global and oceanic mercury budgets for the United Nations Global Mercury Assessment 2018. Environmental Science & Technology, 52(20), 11466-11477.
- Palmieri, H. E., Nalini Jr, H. A., Leonel, L. V., Windmöller, C. C., Santos, R. C., & de Brito,
 W. (2006). Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological
 Station, Minas Gerais, Brazil. Science of the Total Environment, 368(1), 69-78.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., ... & Telmer, K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. Atmospheric Chemistry & Physics, 10(13).
- Poissant, L., & Casimir, A. (1998). Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. Atmospheric Environment, 32(5), 883-893.

- Reis, A. T., Rodrigues, S. M., Davidson, C. M., Pereira, E., & Duarte, A. C. (2010). Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. Chemosphere, 81(11), 1369-1377.
- Rieder, S. R., Brunner, I., Horvat, M., Jacobs, A., & Frey, B. (2011). Accumulation of mercury and methylmercury by mushrooms and earthworms from forest soils. Environmental pollution, 159(10), 2861-2869.
- Rimmer, C. C., Miller, E. K., McFarland, K. P., Taylor, R. J., & Faccio, S. D. (2010). Mercury bioaccumulation and trophic transfer in the terrestrial food web of a montane forest. Ecotoxicology, 19(4), 697-709.
- Rodenhouse, N. L., Lowe, W. H., Gebauer, R. L., McFarland, K. P., & Bank, M. S. (2019). Mercury bioaccumulation in temperate forest food webs associated with headwater streams. Science of the Total Environment, 665, 1125-1134.
- Silva, R. R. D., Branco, J. C., Thomaz, S. M. T., & Cesar, A. (2017). Convenção de Minamata: análise dos impactos socioambientais de uma solução em longo prazo. Saúde em Debate, 41, 50-62.
- Šípková, A., Száková, J., Hanč, A., & Tlustoš, P. (2016). Mobility of mercury in soil as affected by soil physicochemical properties. Journal of Soils and Sediments, 16(9), 2234-2241.
- Silva-Filho, E. V., Machado, W., Oliveira, R. R., Sella, S. M., & Lacerda, L. D. (2006). Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, southeast Brazil. Chemosphere, 65(11), 2477-2484.
- Skyllberg, U., Xia, K., Bloom, P. R., Nater, E. A., & Bleam, W. F. (2000). Binding of mercury (II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. Journal of environmental quality, 29(3), 855-865.
- Száková, J., Burešová, A., Praus, L., García-Sánchez, M., Holečková, Z., Gabriel, J., ... & Tlustoš, P. (2016). The response of mercury (Hg) transformation in soil to sulfur compounds and sulfur-rich biowaste application. Environmental Earth Sciences, 75(7), 584.
- Teixeira, D. C., Montezuma, R. C., Oliveira, R. R., & Silva-Filho, E. V. (2012). Litterfall mercury deposition in Atlantic forest ecosystem from SE– Brazil. Environmental pollution, 164, 11-15.

- Tipping, E., Lofts, S., Hooper, H., Frey, B., Spurgeon, D., & Svendsen, C. (2010). Critical limits for Hg (II) in soils, derived from chronic toxicity data. Environmental Pollution, 158(7), 2465-2471.
- Tomiyasu, T., Kodamatani, H., Imura, R., Matsuyama, A., Miyamoto, J., Akagi, H., ... & Horvat, M. (2017). The dynamics of mercury near Idrija mercury mine, Slovenia: horizontal and vertical distributions of total, methyl, and ethyl mercury concentrations in soils. Chemosphere, 184, 244-252.
- Tomiyasu, T., Matsuyama, A., Imura, R., Kodamatani, H., Miyamoto, J., Kono, Y., ... & Horvat, M. (2012). The distribution of total and methylmercury concentrations in soils near the Idrija mercury mine, Slovenia, and the dependence of the mercury concentrations on the chemical composition and organic carbon levels of the soil. Environmental Earth Sciences, 65(4), 1309-1322.
- Tsui, M. T., Liu, S., Brasso, R. L., Blum, J. D., Kwon, S. Y., Ulus, Y., ... & Finlay, J. C. (2019). Controls of methylmercury bioaccumulation in forest floor food webs. Environmental science & technology, 53(5), 2434-2440.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W., & Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of fators affecting methylation. Critical reviews in environmental science and technology, 31(3), 241-293
- United Nations Environmental Programme UNEP, 2019. Global Mercury Assessment 2018, 270.
- Valente, C. R., Latrubesse, E. M., & Ferreira, L. G. (2013). Relationships among vegetation, geomorphology and hydrology in the B ananal Island tropical wetlands, Araguaia River basin, Central Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 46, 150-160.
- Wallschläger, D., Desai, M. V., & Wilken, R. D. (1996). The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. Water, air, and soil pollution, 90(3-4), 507-520.
- Wang, X., Luo, J., Yin, R., Yuan, W., Lin, C. J., Sommar, J., ... & Lin, C. (2017). Using mercury isotopes to understand mercury accumulation in the montane forest floor of the Eastern Tibetan Plateau. Environmental Science & Technology, 51(2), 801-809.
- World Organization of the United Nations. UM News. Landmark UN- backed treaty on mercury takes effect. Disponível em:<https://news.un.org/en/story/2017/08/563382-

landmark-un-backed-treaty- mercury-takes-effect#.WZtACD6GOM9> Acesso em: 05 de abril de 2019.

- Xu, J., Bravo, A. G., Lagerkvist, A., Bertilsson, S., Sjöblom, R., & Kumpiene, J. (2015). Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. Environment International, 74, 42-53.
- Yung, L., Bertheau, C., Cazaux, D., Regier, N., Slaveykova, V. I., & Chalot, M. (2019). Insect life traits are key fators in mercury accumulation and transfer within the terrestrial food web. Environmental science & technology, 53(19), 11122-11132.
- Zuo, X., Fu, D., & Li, H. (2013). Variation characteristics of mercury in speciation during road runoff for different rainfall patterns. CLEAN–Soil, Air, Water, 41(1), 69-73.

CAPÍTULO 1.

UMA ANÁLISE CIENCIOMÉTRICA DA PESQUISA SOBRE MERCÚRIO (HG) NO SOLO NO MUNDO (1991-2020)*

Resumo: O mercúrio (Hg) é um poluente global que afeta os ecossistemas e representa riscos para a vida selvagem e a saúde humana. O mercúrio no solo representa um importante indicador da sua disponibilidade para entrar na cadeia alimentar terrestre (agricultura) e aquática (peixe e frutos do mar) e contaminar os consumidores. Portanto, o interesse nas concentrações de Hg no solo é útil para monitoramento ambiental de Hg e remediação de áreas contaminadas. Assim, utilizamos a cienciometria para integrar estudos mundiais de Hg no solo que foram publicados entre 1991 e 2020. Avaliamos (i) como é determinada a dinâmica global das publicações sobre Hg, (ii) os fatores determinantes para a distribuição das pesquisas em relação às instituições e temas de estudo, e (iii) lacunas identificadas na pesquisa. Foram identificados três grupos principais de estudos em solo: (1) poluição por Hg relacionada ao uso da terra e solos urbanos, com destaque para a China, e risco ambiental de Hg para sistemas ecológicos; (2) destaque da Amazônia como importante área de estudo e da biodisponibilidade de Hg no solo associada à fitorremediação e sua metilação; (3) mobilização, especiação e relação do Hg com o teor de matéria orgânica do solo. As principais instituições de pesquisa relacionadas às pesquisas publicadas são principalmente da China e dos EUA. No geral, a maioria dos estudos sobre Hg nos solos são feitos em locais contaminados ou próximos fontes ativas de poluição por Hg. Concluímos que estudos cienciométricos de Hg em solos são fundamentais para orientar desenvolvimento de pesquisa e integração de conhecimento útil para cientistas e políticas ambientais para alcançar os objetivos da Convenção de Minamata.

Palavras chave: solo; mercúrio; cienciometria; análise de cocitação; análise de coautoria.

Abstract: Mercury is a global pollutant afecting ecosystems and posing risks to wildlife and human health. Mercury in soil represents a major indicator of its availability to enter both the terrestrial (agriculture) and aquatic food chain (fsh and seafood) and contaminate consumers. Therefore, interest in soil Hg concentrations is useful for environmental Hg monitoring and remediation of contamined areas. Thus, we use scientometrics to integrate worldwide studies of Hg in soil that were published between 1991 and 2020. We evaluated (i) how the global dynamics of publications on Hg is determined, (ii) the determining fators for the distribution of research concerning institutions and study topics, and (iii) identifed gaps in research. Three main clusters of studies in soil were identifed: (1) Hg pollution related to land use and urban soils, highlighting China, and Hg environmental risk to ecological systems; (2) highlight of the Amazon as an important study area, and the bioavailability of Hg in the soil associated with phytoremediation and its methylation; (3) mobilization, speciation, and the relationship of Hg with the content of organic matter in the soil. The main research institutions related to the published research are mainly from China and the USA. Overall, most studies on Hg in soils are done in contaminated places or nearby active sources of Hg pollution. We conclude that scientometric studies of Hg in soils are key in guiding research development and knowledge integration useful to scientists and environmental policies to achieve the goals of the Minamata Convention.

Keywords: soil; mercury; scientometry; co-citation analysis; co-authorship analysis.

*Publicado na íntegra na revista Water Air Soil Pollut (JCR:2,984; Qualis:A2) DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11270-021-05222-z</u>. Artigo na integra no Anexo Geral.

1. Introdução

A análise cienciométrica é uma ferramenta útil para compreender os padrões e características dos campos de pesquisa; além disso, pode identificar temas emergentes, redes de cooperação e obter conhecimentos sobre áreas de investigação (Bezak et al., 2021). A sua utilização nas ciências da terra foi recentemente revista por Bezak et al.(2021); eles mostraram como diferentes campos da ampla área das ciências da terra podem avançar no conhecimento com base nesses tipos de análises.

O mercúrio (Hg) é um elemento que está presente naturalmente nas formações geológicas da crosta terrestre (rochas e solo), onde os argilominerais de Fe e Al influenciam sua distribuição (Bonotto et al., 2018; Fiorentino et al., 2011; Grimaldi e outros, 2008). As concentrações de Hg que ocorrem naturalmente podem ser elevadas em locais com atividades vulcânicas ou fontes termais, onde o Hg é libertado através de processos naturais (Mahbub et al., 2017; Peña-Rodríguez et al., 2012). No entanto, a erosão causada pelo uso e manejo inadequado do solo (como atividades agrícolas, mineração, queima de combustíveis fósseis e biomassa) intensificou as emissões antrópicas de Hg para o meio ambiente (Wang et al., 2004; Obrist, 2007; Qiu et al., 2006; Feng et al., 2005; Viswanath e Varghese, 2016), afetando assim as concentrações de Hg na água, biota e atmosfera (Bastos et al., 2015; Kalbitz & Wennrich, 1998; Melendez-Perez et al., 2014; Teršič et al., 2014).

O mercúrio elementar (Hg^0 –vapor) predomina na atmosfera, onde pode permanecer no ar, ou ser oxiolizado, e retornar aos compartimentos da água e do solo. Após o Hg ter sido depositado na terra, ele se liga ao solo (com diferentes constituintes) de diversas formas (Lin et al., 2010). Pode sofrer um processo de metilação através de bactérias redutoras de sulfato e ferro (Fleming et al., 2006), onde o Hg^{2+} é convertido em metilmercúrio (MeHg), um composto organometálico que bioacumula e biomagnifica ao longo das cadeias alimentares (Clarkson, 1997; Kasper et al., 2007; Rimmer et al., 2010; Rodenhouse et al., 2019). Uma vez na cadeia alimentar, o mercúrio, na sua forma metilada, torna-se facilmente absorvido. Assim, pode ser prejudicial à saúde humana ao afetar os rins, o sistema endócrino e o sistema nervoso central causando problemas cardíacos, distúrbios do sono, perda auditiva, entre outros (Chang, 1977; Liu et al., 2021; Tan et al., 2009).

O mercúrio pode influenciar negativamente as atividades microbiológicas, promovendo diminuição da diversidade das comunidades bacterianas, inibindo a respiração do solo (Müller et al., 2002) e o potencial de nitrificação das bactérias do solo (Liu et al., 2010). De fato, foi relatada a inibição da atividade enzimática em diferentes tipos de solo (Mahbub et al., 2016). Ademais, o Hg tem potencial de bioacumulação em invertebrados do solo (Tsui et al., 2019), principalmente caracóis (Gimbert et al., 2016) e minhocas (Cesar et al., 2008; Mahbub et al., 2017; Zhu et al., 2012), afetando potencialmente a vida selvagem.

O ciclo do Hg na atmosfera/litosfera (solo, florestas e oceano) desempenha um papel crucial, funcionando tanto como fonte quanto como sumidouro do elemento (Ci et al., 2012). Por exemplo, as plantas são os principais mediadores na ciclagem global de Hg. Absorvem o mercúrio atmosférico através das suas folhas, o que permite que o Hg²⁺ entre nos sistemas terrestres (solos) e nas bacias hidrográficas através da queda de serapilheira (Ariya et al., 2009; Wang et al., 2004). O Hg reciclado está ligado à matéria orgânica do solo (MOS), e sua concentração está fortemente relacionada ao carbono orgânico do solo (COS) (Burns et al., 2014; Obrist et al., 2011). O Hg²⁺ estabelece forte ligação com os grupos reduzidos de oxidos de enxofre e ligados ao ao nitrogênio em moléculas orgânicas (Wang & Driscoll, 1995; Skyllberg et al., 2000). A presença de Hg reativo no solo, sob condições ácidas, baixo potencial redox e alta concentração de MOS, favorece a formação de MeHg (He et al., 2019; Schuster, 1991; Skyllberg et al., 2006; Tomiyasu et al., 2006; Tomiyasu et al., 2012). Portanto, mudanças nas atividades antrópicas dentro do ecossistema e no clima podem modular a dinâmica do Hg no meio ambiente.

Devido ao risco para a saúde humana e para o ambiente, o Programa das Nações Unidas para o Ambiente (PNUMA) criou a sua primeira Avaliação Global do Mercúrio em 2002. Essa iniciativa foi apoiada por um documento técnico elaborado por equipes de especialistas de 2008 a 2018. O programa foi consolidado na Convenção de Minamata – um tratado global que visa reduzir as emissões de Hg e proteger a saúde humana e o ambiente dos efeitos adversos do mercúrio. Como resultado, a Convenção de Minamata proíbe novas minas e recomenda o controle das emissões de Hg no ar, na terra e na água (ONU, 2017). Portanto, estudos de Hg em solos são centrais para monitorar a mitigação de *hotspots* e a redução das emissões de Hg, essenciais para influenciar sua dinâmica global.

Análises cienciométricas podem mostrar interesses de pesquisa, identificando redes de colaboradores, lacunas, padrões/características de citação e tipos de publicação, potencializando assim a pesquisa neste tema. Portanto, a análise cienciométrica pode aumentar o desempenho dos resultados da pesquisa, identificando as características da publicação, como autor, assunto, fonte, país e citação (Castilhos Ghisi et al., 2020; Small, 2003). Além disso, a análise cienciométrica também pode fornecer resultados confiáveis, transparentes e relevantes no estudo de temas específicos (Bornmann & Leydesdorf, 2014).

Portanto, conduzimos uma revisão cienciométrica sobre os estudos de Hg em solos para avaliar (i) como estão ocorrendo as publicações de pesquisas globais sobre Hg; (ii) os fatores determinantes da distribuição da investigação pelas instituições e áreas de estudo; e (iii) as lacunas de investigação existentes.

2. Método

Realizamos uma busca avançada de artigos dos anos de 1991 a 2020 utilizando um comando para busca de títulos com mercúrio (Hg) ou metais pesados. Nesse último caso, o Hg deve estar contido no resumo, associado ao solo ou serapilheira: (TI=(*mercur* OR hg) OR (TI=("heavy metal*") AND TS=(*mercur* OR hg))) AND TI=(soil* OU litter*). Assim, os artigos que não atenderam a esses critérios não foram considerados. O recorte temporal pesquisado foi de 1991, ano em que os resumos (incluindo autores e palavras-chave) estavam disponíveis na plataforma, até 2020. Os artigos foram baseados nos seguintes critérios: (i) estudos que tratassem de concentração, acúmulo e contaminação de Hg no solo; e (ii) interação do Hg nos solos com a fauna edáfica, serapilheira ou plantas, desde que houvesse descrição do teor de Hg no solo (foco da pesquisa). Foram excluídos artigos que (i) tratavam do desenvolvimento de metodologia analítica de Hg que não estava relacionada ao solo; (ii) estudou a concentração de Hg exclusivamente na água ou no ar; (iii) estudaram Hg em amostras humanas que não consideraram Hg no solo como fator de risco. Todos os artigos foram examinados individualmente.

As informações sobre autores, anos de publicação e respectivas afiliações foram extraídas do WoS em formato de texto. Para evitar erros de interpretação por parte do software, os nomes dos autores foram padronizados. Os artigos recuperados foram avaliados por meio do software HistCite[™], versão 9.8.24 (Filadélfia, PA, EUA). Utilizamos a função lm, de um pacote *vegan* do software estatístico R (R Foundation for Statistical Computing, Viena, Áustria), baseada em uma regressão linear para avaliar se o número de publicações apresentou alguma tendência ao longo dos anos estudados (Figura 1). A densidade da atividade de pesquisa foi calculada após busca minuciosa do país de estudo (de origem do solo) contida na metodologia de cada artigo (Figura 2).

O software VOSViewer[™], versão 1.6.8 (Leiden, Holanda), foi utilizado para construir as conexões de rede de publicações científicas, periódicos científicos, pesquisadores, organizações de pesquisa, países, palavras-chave (ou termos baseados em coautoria), citação de coocorrência, e acoplamento bibliográfico (ou links de cocitação). Este

software mapeia a rede de pesquisa, projetando fácil visualização e compreensão dos dados bibliométricos; utiliza repetição de palavras, status de relacionamento, país, análise de autores e citações de rede (Celik et al., 2021). O software gera um resultado gráfico baseado na quantidade e força total dos nós. Como mostrado nas Figs. 3, 4 e 5, quanto maior o círculo, mais relevante é o tema, e quanto mais conexões de rede, mais fortes são os vínculos (van Eck & Waltman, 2010).

3. Resultados e Discussão

Foram recuperados 1.932 artigos e selecionados 1.425 após aplicação dos critérios de pesquisa. A Figura 1 ilustra a tendência das publicações nos anos escolhidos, mostrando um aumento acentuado ao longo do tempo (n = 149) para artigos publicados. Além disso, é possível organizar as redes científicas, os temas das publicações, as instituições de origem e os principais grupos de pesquisa envolvidos nos estudos.



Figura 1. Gráfico de dispersão do número de publicações de mercúrio (Hg) no solo em função dos anos estudados.

A Figura 2 ilustra a densidade da atividade de pesquisa. Mostra a China, seguida pelos EUA, Espanha e Brasil liderando o ranking em número de publicações (563, 126, 70 e 56 respectivamente). A escassez de publicações é maior em África, seguida pela maior parte da América do Sul (exceto o Brasil) e alguns países asiáticos. Coincidentemente, as áreas com maiores atividades de pesquisa também concentram atividades industriais ou poluição por Hg; a exceção é a floresta amazônica brasileira. Na verdade, a China é a região

com maior número de publicações e também considerada uma das maiores regiões de emissões de mercúrio (Hg) do mundo (Zhou et al., 2013).



Figura 2.. Mapa de calor ilustrando publicações de Hg no solo e países de origem.

3.1 Análise de coautoria

Os estudos foram realizados principalmente na China (preponderantemente pela Academia Chinesa de Ciências (CAS), n = 255), nos EUA, na Polônia e na Suécia. Dos 1.425 artigos analisados, identificamos 49 países de publicação dos principais autores, qualificados como nós nas redes de colaboração. Esses nós compreendiam seis clusters principais (Figura 3). Destacaram-se pesquisadores da China com 581 artigos, seguidos dos EUA (n = 230).

Quando organizadas como rede dos autores, as interações dos grupos de pesquisa mostraram que a maioria era da China, seguida pelos EUA e Espanha. As interações mais amplas entre países de pesquisadores (n = 12) foram encontradas entre países asiáticos e europeus (como Áustria, Inglaterra, França, Suíça, Filipinas e Rússia). Os investigadores chineses interagiram principalmente com colegas da Europa e da Ásia. Os países dos continentes americanos interagiram entre si, especialmente o Brasil e os EUA (Figura 3).



Figura 3. Atividade de pesquisa em rede organizada por países. As cores denotam agrupamento entre elas.

Exploramos a análise de coautoria e construímos clusters ilustrados na Figura 4. Foram identificados 5.216 autores, sendo que 99 deles publicaram pelo menos cinco artigos que foram citados pelo menos 29 vezes. Esses autores estão representados na Figura 4 por nós (quanto maior o nó, mais publicações) nas redes (Figura 4), formando 32 clusters representados por cores diferentes e detalhados na Tabela 1.



Figura 4. Redes de autoria de publicações. As cores denotam agrupamento entre elas.



Figura 5. Redes formadas a partir de associações das palavras-chave mais citadas nas publicações selecionadas identificadas por cores; tamanho do nó denota frequência de ocorrência.

A Tabela 1 apresenta os autores de cada cluster e sua respectiva classificação (com base no número de publicações e citações) no período especificado. Dos 32 clusters identificados na rede de coautoria, apenas oito (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 10) grupos apresentaram interconexão (Fig. 4), ou seja, colaboração em interesses de pesquisa. Eles estão concentrados na China, Europa, EUA e Brasil com estudos focados especialmente em áreas contaminadas com Hg ou fontes de contaminação por Hg. Na verdade, de acordo com a Tabela 1, os principais temas de pesquisa foram a concentração de Hg no solo, a emissão e a deposição de Hg (principalmente em áreas contaminadas ou próximas a pontos quentes de contaminação). Esses interesses de pesquisa foram percebidos pelos grupos mais antigos (desde 1995). Em contrapartida, temas mais específicos, como a dinâmica do Hg no solo na biota terrestre, bioacumulação, fitorremediação, genes de microrganismos tolerantes e fracionamento isotópico, são temas abordados há relativamente pouco tempo. Tais tendências de pesquisa podem explicar a diversidade de interesses de pesquisa dos grupos que não formaram interconexões; compõem os estudos sobre temas e áreas mais específicas.
Tabela 1. Resumo dos clusters da rede de coautoria e descrição das principais áreas de pesquisa extraídas de 1.425 publicações entre 1991 e 2020; organizado por número de autores.

No.	Membros dos Grupos(1)	Principais Áreas de Pesquisa		
1	Esbri, JM. ⁽⁷⁾ ; Fernandez-Martinez, R. ⁽⁷⁾ ; Higueiras, P. ⁽¹⁰⁾ ; Hovart, M. ⁽⁷⁾ ; Kocman, D. ⁽⁶⁾ ; Kodamatani, H ⁽⁶⁾ ; Loredo, J. ⁽⁷⁾ ; Matsuyama, A. ⁽⁶⁾ ; Ordonez, A. ⁽⁷⁾ ; Tomiyasu, T ⁽⁶⁾	Estudos sobre Hg no solo-planta-atmosfera; Acumulação, mobilização e disponibilidade de Hg por tamanho de partícula em solos e plantas em áreas centrais na Europa, Indonésia e Nicarágua. Concentração de minhocas e tolerância ao Hg das comunidades bacterianas do solo; Concentrações de Hg em solos florestais e perto de áreas de atividade vulcânica no Japão.	2003-2020	
2	Anderson, CWN. ⁽⁵⁾ ; Delaune, RD ⁽⁵⁾ ; Feng, X. ⁽³⁶⁾ ; Qiu, GL. ⁽¹⁵⁾ ; Rinkleber, J. ⁽¹⁰⁾ ; Wang. SF. ⁽⁶⁾ ; Wang, JX ⁽¹⁰⁾ ; Yin, R ^{.(10)} ; Zhang, Hua. ⁽⁶⁾ ;	Estudos na China sobre concentração, remediação, fluxo e especiação de Hg em áreas contaminadas por minas e cultivo de arroz; fitoextração e deposição de Hg pela serapilheira em diferentes solos florestais (urbanos e rurais); Bioacumulação de Hg em minhocas e composição da comunidade bacteriana em solos de cultivo de arroz; Concentração de Hg e MeHg em solos pantanosos dos Estados Unidos; Volatilização e metilação de Hg em solos de várzea da Alemanha.	2005-2020	
3	Biester, H. ⁽¹⁶⁾ ; Frey, B ^{.(7)} ; Gosar, M. ⁽¹¹⁾ ; Kretzchmar, R ^{.(5)} ; Obrist, D. ⁽⁷⁾ ; Skyllberg,U. ⁽⁷⁾ ; Tersic, T. ⁽⁵⁾	Estudos na Europa sobre a concentração de Hg em solos urbanos, agrícolas e florestais; Contaminação, especiação, distribuição e mobilização de Hg em solos próximos às minas de Hg e emissões de plantas de cloro e álcalis; ligando Hg com enxofre e matéria orgânica, e vias de deposição de Hg em florestas boreais da Suécia e em solos contaminados da Suíça; destino do Hg na serapilheira nas florestas dos EUA e troca de Hg no ar-solo-planta; relação entre concentrações de CO ² e Hg no ar e no solo; estudos de emissões de Hg em solos terrestres não contaminados.	2002-2019	
4	Driscoll, CT ⁽⁵⁾ ; Lin, CJ. ⁽⁸⁾ ; Wang, X. ⁽⁶⁾ ; Wang, ZW. ⁽⁸⁾ ; Zhang, Hui. ⁽⁵⁾ ; Zhang, XS. ⁽⁸⁾ ; Zhou, J. ⁽⁸⁾	Estudos na China abordaram concentrações de Hg, deposição, dinâmica solo-atmosfera e fatores que afetam a emissão de Hg e sua queda na serapilheira florestal em experimentos de campo controlados. Nos EUA, o foco da pesquisa sobre Hg no solo foi a ciclagem e a serapilheira.	2007-2020	
5	Fostier, AH. ⁽⁶⁾ ; Gustin, MS. ⁽¹⁵⁾ ; Lindberg, SE. ⁽⁹⁾ ; Wallschlager, D. ⁽⁶⁾ ; Wilken, RD. ⁽⁶⁾ ; Windmoller, CC. ⁽⁹⁾ ; Zhang, Hong. ⁽⁸⁾	Estudos nos EUA foram relacionados às emissões de Hg e aos solos; ciclo e troca de Hg no ar-solo-planta; Concentração de Hg na serapilheira. Já no Brasil os estudos foram principalmente sobre especiação, distribuição, transporte de Hg e seu impacto nos atributos biológicos dos solos. Houve também estudos sobre a emissão de Hg associada a mudanças no uso da terra nos solos da Amazônia e dos Estados Unidos, bem como do solo e da serapilheira na Amazônia.	1995-2019	

6	Dang, F. ⁽⁶⁾ ; Li, P. ⁽⁶⁾ ; Li, Z. ⁽⁵⁾ ; Wang, YG. ⁽⁸⁾ ; Zhong, H. ⁽¹⁷⁾ .	Estudos na China abordaram a remediação, especiação e mobilidade de Hg em solos contaminados e agrícolas; o efeito da incorporação de palha nos resíduos da colheita do arroz e no risco de Hg, biodisponibilidade e metilação de Hg; Interações do Hg com o cultivo do arroz.	2007-2020
7	Buch, AC. ⁽⁵⁾ ; Correia, MEF. ⁽⁵⁾ ; Lacerda, LD. ⁽⁶⁾ ; Silva, EV. ⁽⁷⁾	Os estudos foram relacionados à Mata Atlântica brasileira e seu acúmulo, concentração e deposição de serapilheira; ecotoxicidade do Hg em invertebrados do solo; e, os efeitos do uso da terra nas concentrações de Hg em solos da Amazônia brasileira.	1997-2018
8	Du, H. ⁽⁶⁾ ; Ma, M. ⁽⁶⁾ ; Sun, T. ⁽⁶⁾ ; Wang, DY. ⁽¹⁴⁾	Emissões gasosas, acumulação, avaliação de risco e transformação de Hg em solos de florestas subtropicais, áreas de mineração e arrozais na China.	1997-2020
9	Krishnan, K. ⁽⁸⁾ ; Mahbub, KR. ⁽⁹⁾ ; Megharay, M. ⁽⁹⁾ ; Naidu, R. ⁽⁸⁾	Estudos sobre a relação entre concentrações de Hg no solo e atividade enzimática e estrutura de comunidades bacterianas; Potencial de biorremediação de Hg e remediação de bactérias resistentes.	2016-2020
10	He, J. Z.(12); Liu YR.(15); Zhang, LM.(6); Zheng, YM.(9)	Estudos na China sobre concentração de Hg em solos agrícolas; Toxicidade de Hg para <i>Folsomia candida</i> (Collembolus); efeitos do Hg na nitrificação e nas comunidades microbianas do solo (bactérias oxidantes de amônia); abundância de microrganismos redutores de sulfato, conteúdo de MeHg e genes de metilação de Hg em solos de arrozais.	2008-2020
11	Charlet, L. ⁽⁵⁾ ; Grimaldi, M. ⁽⁹⁾ ; Guedron, S. ⁽⁹⁾	Estudos sobre origem, concentração, fracionamento isotópico, mobilização, especiação e incorporação de Hg na serapilheira do solo na Guiana Francesa (América do Sul).	2005-2018
12	Huang, BA. ⁽¹²⁾ ; Hu, WY. ⁽⁷⁾ ; Zhao, YC. ⁽⁷⁾	Estudos na China de mapeamento e concentração de Hg em solos agrícolas e contaminados; Fontes de Hg, risco potencial, acumulação, distribuição espacial e concentração junto com metais tóxicos em vegetais e respectivos solos.	2007-2020
13	Barbafieri, M. ⁽⁷⁾ ; Pedron, F. ⁽⁵⁾ ; Petruzzelli, G. ⁽⁵⁾	Mobilização de Hg, fitorremediação e fitoestabilização em solos contaminados da Itália.	2002-2020
14	Cervenka, R. ⁽⁶⁾ ; Komarek, J. ⁽⁶⁾	Especiação de Hg, efeitos na comunidade microbiana e interações com enxofre em solos da República Tcheca.	2011-2020
15	Brzostowski, A. ⁽⁵⁾ ; Falandysz, J. ⁽¹⁷⁾	Concentração de Hg em solos, cogumelos selvagens e corpos de frutificação nas florestas polacas, e a sua avaliação do potencial destas espécies como bioindicadores e mico-remediadores de solos contaminados; bioconcentração e exposição alimentar ao Hg de cogumelos comestíveis.	2001-2016
16	Hu, B. ⁽⁶⁾ ; Li, Y. ⁽⁶⁾	Acúmulo de metais tóxicos (Hg) em solos industriais na China; risco de metais tóxicos (Hg) para a saúde através da via solo-planta-humano.	2017-2020
17	Jia, ZM. ⁽⁵⁾ ; Li, SY ⁽⁷⁾	Avaliação de risco de metais tóxicos (Hg), poluição e identificação de fontes em solos chineses.	2011-2018

18	Lucotte, M. ⁽¹³⁾ ; Davidson, R. ⁽⁷⁾	Estudos sobre geoquímica e acumulação de Hg em solos do Canadá e da América do Sul; Mobilidade, liberação e perdas de Hg por erosão do solo na Amazônia.	1995-2017
19	Millan, R. ⁽¹¹⁾ ; Sierra, MJ. ⁽¹⁰⁾	Estudos em áreas mineiras de Espanha sobre concentrações, adsorção, acumulação e remediação de Hg por dessorção térmica e transferência do solo para as plantas.	2006-2016
20	Duarte, AC. ⁽⁷⁾ ; Rodrigues, SM. ⁽⁷⁾	Concentrações de Hg, mobilidade e interações ambientais em solos urbanos e agrícolas na Europa; Transferência de Hg para plantas e animais.	2006-2013
21	Navratil, T. ⁽⁵⁾ ; Rohovec, J. ⁽⁵⁾	Hg e distribuição e especiação em solos afetados pela mineração e florestas na República Tcheca.	2007-2016
22	Li, FB. ⁽⁶⁾ ; Wang, QI. ⁽⁵⁾	Efeitos dos metais pesados (Hg) e fatores determinantes no seu acúmulo em hortaliças cultivadas em solos de áreas contaminadas na China.	2007-2020
23	Dai, J. ⁽⁹⁾ ; Wang, R. ⁽⁷⁾	Adsorção, dessorção de Hg, potencial de risco e interação com matéria orgânica em solos da China.	2010-2019
24	Fazekasova, D ^{.(5)}	Contaminação por metais tóxicos (Hg) e efeitos nas propriedades físicas, químicas, biológicas e enzimáticas dos solos da Eslováquia.	2014-2020
25	Ji, HB. ⁽⁶⁾	Fontes de metais pesados (Hg), distribuição, avaliação de risco e especiação em áreas de mineração na China.	2014-2018
26	Kolka, RK. ⁽⁵⁾	Estudos de Hg nos EUA relacionando deposição e serapilheira em solos florestais; efeito dos incêndios florestais no teor de Hg no solo; impacto das minhocas no ciclo do Hg no solo.	2012-2019
27	Kowalski, A. ⁽⁵⁾	Distribuição espacial, mobilidade e variabilidade da concentração de Hg em solos de várzea de áreas contaminadas na Polônia.	2006-2016
28	Lv, J. ⁽⁷⁾	Distribuição espacial, fonte e fatores ambientais relacionados à contaminação por metais pesados (Hg) nos solos da China.	2013-2020
29	Ma, J. ⁽⁷⁾	Sources and special distribution of heavy metals (Hg) in urban and agricultural soils and risk to human health in China.	2016-2020
30	Martin, JAR. ⁽⁵⁾	Concentrações de Hg no solo, variabilidade espacial e avaliação de risco em solos de Espanha.	2012-2020
31	Smolinska, B. ⁽⁶⁾	Estudos de fitoextração assistida e induzida de Hg em solos contaminados utilizando principalmente Lepidium sativum L. (agrião) na Polônia.	2006-2017
32	Zhang, X. ⁽⁵⁾	Identificação da fonte, distribuição espacial e impactos da poluição por metais pesados (Hg) em solos agrícolas na China.	2007-2016

¹ Refere-se ao número de artigos publicados pelo autor.

Nestes grupos, no entanto, notamos interesses comuns de pesquisa fora da China, como Brasil, Guiana Francesa, República Checa, Itália, Espanha, Eslováquia e Polônia. Esses grupos abordaram diversos temas como interações do Hg com invertebrados do solo, influência da serapilheira no conteúdo de Hg do solo, bem como atributos físicos, químicos e biológicos dos solos.

Os estudos na China são mais numerosos do que em outros países. Eles se concentraram nas fontes, concentrações, distribuição e fluxo de Hg no ar/solo, bem como na fitoextração e no comportamento geoquímico no solo e na serapilheira. Esses interesses de investigação estão em linha com o surgimento das atividades industriais da China e as diversas fontes de contaminação por Hg (mineração e/ou indústria) relacionadas com o seu crescimento econômico acelerado. Além disso, os arrozais (o arroz é o principal alimento básico da dieta chinesa) foram identificados como locais importantes de produção de MeHg e uma principal via de exposição para humanos nas áreas de mineração de Hg (Zhao et al., 2016).

Na Europa, o legado da mineração de Hg foi importante para alguns países (Espanha e Eslovênia). Os estudos abordaram mobilização, especiação, influência nas comunidades bacterianas do solo e acúmulo de Hg no solo, minhocas e plantas. Portanto, os estudos centraram-se principalmente nas áreas circundantes às antigas minas de cinábrio (HgS) no norte e sul de Espanha (Almadén). Na Eslovênia, a mina de Idrija causou aumento de Hg nos compartimentos sedimentar, solo, ar, água e biota, além de toxicidade ocupacional para trabalhadores expostos (Bavec et al., 2015). As minas de Hg acima mencionadas foram consideradas os dois maiores emissores de Hg do mundo (Ordóñez et al., 2011).

Nos EUA, a grande parte dos estudos foi realizado principalmente em áreas não consideradas fontes de poluição por Hg, como áreas florestais, com pesquisas focadas no fluxo de Hg e na sua relação ar/superfície. Contudo, alguns estudos abordaram a emissão de Hg em solos de áreas urbanas (Gabriel et al., 2005). No Brasil, a maior parte dos estudos foi realizada em ambientes naturais próximos à ASGM no Sudeste do país e na região amazônica, e em solos agrícolas (Buch et al., 2017; Hinton & Veiga, 2009; Lacerda et al., 2004); a maior parte da pesquisa concentrou-se na concentração de Hg no solo e na serapilheira, na especiação de Hg e na químic a do potencial redox, distribuição e transporte.

3.2 Análise de palavras-chave e citações

As publicações analisadas capturaram 2.867 palavras-chave listadas pelos autores. Após aplicar o critério de que a palavra-chave deveria aparecer em pelo menos dez publicações, obtivemos 67 palavras que foram posteriormente filtradas para retirada de sinônimos e termos não relacionados. Este procedimento agrupou 47 palavras com 323 links e 7 clusters. Conforme mostrado na Figura 5, surgiram três grupos de tópicos principais. As principais palavras, classificadas por frequência de ocorrência no título e resumo dos artigos, estão listadas na Tabela 2.

Classificação	Título e palavras-chave	Frequência
1	Mercúrio	767
2	Solo	741
3	Metais	322
4	China	315
5	Contaminada	158
6	Poluição	134
7	Risco	132
8	Mineração	110
9	Agricultura	101
10	Saúde	80
11	Acumulação	79
12	Floresta	78
13	Concentração	60
14	Metilmercúrio	56
15	Água	58

Tabela 2. Palavras-chave (incluindo título e resumo) classificadas por frequência em artigos que tratam de mercúrio no solo.

A análise das principais palavras-chave relacionadas ao Hg no solo revelou sete grupos; no entanto, destacaram-se três grupos principais com focos diferentes (Figura 5). O maior grupo (n = 15) centrou-se na poluição por mercúrio relacionada com o uso do solo em solos urbanos, destacando o destaque da China no estudo do Hg associado a outros metais tóxicos em solos agrícolas e respetivo risco ambiental (Figura 5). Com efeito, a China lidera o ranking das pesquisas sobre Hg no solo e aparece frequentemente no título e no resumo dos estudos (Tabela 2). Nas áreas agrícolas, quando não é identificada uma maior fonte de poluição, a entrada de Hg nestes solos está associada ao uso de alguns pesticidas e fertilizantes (Guo et al. 2019; Rutkowska et al. 2015; Sánches-Bascones et al. 2017).

O segundo maior grupo (n=11) destaca a Amazônia como importante área de estudo. Esta área é considerada um ecossistema único de relevância ecológica regional e

global, onde a longa história de mineração artesanal e em pequena escala de ouro (ASGM) impulsionou a pesquisa ambiental de Hg (Bernardi et al., 2015; Moreno-Brush et al., 2016; Pinto, 2019). Também está incluída neste grupo a biodisponibilidade de Hg no solo associada à fitorremediação. Sua forma metilada, MeHg, também tem sido associada à bioacumulação em organismos, sendo os estudos com minhocas os mais frequentes. Neste grupo, o termo "arroz" é frequentemente utilizado, reforçando a importância do Hg neste alimento básico.

O terceiro maior grupo (n=7) focou na mobilização, especiação e na relação do Hg com a matéria orgânica do solo. Isso ocorre porque a matéria orgânica do solo (MOS) é um dos fatores biológicos que melhor interage com o Hg. Isto deve-se à capacidade do solo de imobilizar ou tornar o Hg mais disponível (Angelovičová et al., 2015; Wu et al., 2017; Zhang et al., 2014).

As 35.611 referências dos 1.425 artigos da base de dados estão listadas na Tabela 3. Os artigos apresentados são os mais citados nos estudos considerados para este estudo. As dez publicações mais citadas centraram-se principalmente na contaminação do solo urbano por Hg (Manta et al., 2002), no seu risco para a saúde humana (Chen et al., 2015; Liu et al., 2013), bem como na contaminação de solos agrícolas. (Huang et al., 2007; Tóth et al., 2016). Na maioria destes artigos, o Hg é analisado com outros metais tóxicos. Também no artigo que obteve maior citação global, o que falta colaboração entre os autores. Rossetto et al. (2018) levantaram que às vezes as citações acontecem como um resultado da relação amigável entre os autores, a fim de para aumentar o número de citações.

	1991-2020					
Ranking	Autores (Ano)	Cit ¹	Cocit. ²	Revista	Fator de Impacto (JCR)	
1	Manta, DS; Angelone, M; Bellanca, A; Neri, R; Sprovieri M. (2002)	580	0	Science of the Total Environment	6.551	
2	Chen, HY; Teng, YG; Lu, SJ; Wang, YY; Wang, JS. (2015)	310	60	Science of the Total Environment	6.551	
3	Kalbitz K; Wennrich R. (1998)	285	7	Science of the Total Environment	6.551	
4	Huang, SS; Liao, QL; Hua, M; Wu, XM; Bi, KS; et al. (2007)	278	43	Chemosphere	5.778	
5	McLaughlin, MJ; Zarcinas, BA; Stevens, DP; Cook N.	256	3	Communications in Soil Science and	0.767	

Tabela 3. Ranking dos dez artigos mais citados entre as publicações analisadas.

(2000)			Plant Analysis			
6	Liu, XM; Song, QJ; Tang, Y; Li, WL; Xu, JM; et al. (2013)	245	21	Science of the Total Environment	6.551	
7	Christoforidis, A; Stamatis N. (2009)	239	12	Geoderma	4.848	
8	Toth, G; Hermann, T; Da Silva, MR; Montanarella L. (2016)	229	12	Environment International	7.577	
9	Skyllberg, U; Bloom, PR; Qian, J; Lin, CM; Bleam, WF. (2006)	219	47	Environmental Science & Technology	7.864	
10	Poissant, L; Casimir, A. (1998)	214	35	Atmospheric Environment	4.039	
	Total citations	2855	228			

Fonte: Dados de pesquisa. ¹Cit: o número de citações globais é mostrado na coluna Citação; ²Cocitação: Cocitação representa o número de citações recebidas nos 1.425 artigos considerados na análise no momento da coleta de dados. JC: Relatório de citações de periódicos.

3.3 Pontos fortes, limitações e desafios da pesquisa

Nosso estudo considerou artigos com as palavras "solo" e "mercúrio" no título ou no resumo; não foram recuperados manuscritos que não se enquadrassem na condição acima, mas fossem relevantes para o tema, dentre estes podem incluir estudos que abordem Hgsolo-planta, configurando um déficit neste trabalho. Adicionalmente, há outras limitações que merecem destaque: a) artigos publicados após dezembro de 2020 não foram incluídos (e também não aparecem nas citações e redes); b) o tipo de documento recuperado excluiu manuscritos publicados em outros idiomas, cartas ao editor e artigos de opinião, que possam conter informações relevantes; c) o número mínimo de publicações necessárias aos autores para entrar na análise de coautoria (pelo menos 29 vezes) pode acabar excluindo grupos de pesquisa recentes ou artigos mais específicos sobre Hg no solo. Os critérios de seleção adotados para avaliar a complexa interseção acadêmica escolhida são limitados, mas os resultados refletem inegavelmente o estado da ciência. Assim, os desafios de revisar estudos desta natureza são justamente incorporar grupos de pesquisa recentes a fim de identificar o foco que os pesquisadores estão abordando atualmente. No entanto, a qualidade dos artigos recuperados (conforme reflectido por revistas com um fator de impacto medido) pode incluir informações relevantes para a monitorização da investigação em linha com os esforços da Convenção de Minamata.

4. Observações finais

A maior parte da investigação sobre Hg no solo está concentrada em países com atividades industriais na Ásia (China), na UE (Espanha, Eslovênia e Itália) e nas Américas

(EUA e Brasil). Os fatores determinantes da investigação do Hg no solo na China abordaram as várias fontes de contaminação associadas ao seu desenvolvimento acelerado; enquanto a investigação sobre Hg no solo noutros países estava relacionada com ambientes naturais (Amazônia brasileira) e com o legado minério de Hg na UE. Há um défcit de publicações em partes do mundo onde a poluição do solo por Hg pode resultar de atividades mineiras. Contudo, é necessário ressaltar que estudos de revisão como este podem acabar não incluindo grupos de pesquisa mais recentes, que podem abordar pesquisas em áreas que não foram mencionadas neste manuscrito. No entanto, a análise cienciométrica do Hg nos solos é útil para ajudar a atingir os objetivos da Convenção de Minamata.

Apêndice A

Os 10 principais artigos co-citados sobre pesquisa de mercúrio no solo entre 1991 e 2020

- 1. Manta, D. S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieri, M. (2002). Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the total environment*, 300(1-3), 229-243.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the total environment*, 512, 143-153.
- 3. Kalbitz, K., Wennrich, R. (1998). Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Science of the total environment*, 209(1), 27-39.
- Huang, S. S., Liao, Q. L., Hua, M., Wu, X. M., Bi, K. S., Yan, C. Y., ... Zhang, X. Y. (2007). Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 67(11), 2148-2155.
- McLaughlin, M. J., Zarcinas, B. A., Stevens, D. P., Cook, N. (2000). Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11-14), 1661-1700.
- 6. Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., ... Brookes, P. C. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multi- medium analysis. *Science of the Total Environment*, 463, 530-540.
- Christoforidis, A., & Stamatis, N. (2009). Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, 151(3-4), 257-263.
- 8. Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment international*, 88, 299-309.

- Skyllberg, U., Bloom, P. R., Qian, J., Lin, C. M., Bleam, W. F. (2006). Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental science & technology*, 40(13), 4174-4180.
- 10. Poissant, L., & Casimir, A. (1998). Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmospheric Environment*, 32(5), 883-893.7

5. Referências

- Angelovičová, L., Bobuľská, L., & Fazekašová, D. (2015). Toxicity of heavy metals to soil biological and chemical properties in conditions of environmentally polluted area middle Spiš (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 10(1), 193-201.
- Ariya, P. A., Peterson, K., Snider, G., Amyot, M. (2009). Mercury Chemical Transformation in the Gas, Aqueous and Heterogeneous phases: State-of-the-art Science and Uncertainties. In N. Pirrone and R. Mason (Eds.), *Mercury fate and transport in the* global atmosphere (pp. 459–501). Boston: Springer.
- Bastos, W. R., Dórea, J. G., Bernardi, J. V. E., Lauthartte, L. C., Mussy, M. H., Hauser, M., et al. (2015). Mercury in muscle and brain of catfish from the Madeira river, Amazon, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 118, 90–97. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.015
- Bavec, Š., Gosar, M., Biester, H., & Grčman, H. (2015). Geochemical investigation of mercury and other elements in urban soil of Idrija (Slovenia). *Journal of Geochemical Exploration*, 154, 213–223. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.10.011
- Bernardi, J. V. E., Neira, M. P., Manzatto, A. G., Holanda, I. B. B. de, Almeida, R. De, Bastos, W. R., et al. (2015). Aplicação da Análise Geoestatística para Modelagem Espacial do Mercúrio e Matéria Orgânica em Solos Florestais na Amazônia Ocidental. *Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science*, 4(3), 31-46. https://doi.org/10.21664/2238-8869.2015v4i3.p31-46
- Bezak, N., Mikoš, M., Borrelli, P., Alewell, C., Alvarez, P., Anache, J. A. A., ... & Panagos, P. (2021). Soil erosion modelling: A bibliometric analysis. Environmental Research, 111087. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111087
- Bonotto, D. M., Wijesiri, B., Vergotti, M., da Silveira, E. G., & Goonetilleke, A. (2018). Assessing mercury pollution in Amazon River tributaries using a Bayesian Network

approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 166, 354–358. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.099

- Bornmann, L., & Leydesdorff, L. (2014). Scientometrics in a changing research landscape: bibliometrics has become an integral part of research quality evaluation and has been changing the practice of research. *EMBO reports*, 15(12), 1228-1232, https://doi.org/10.15252/embr.201439608
- Buch, A. C., Brown, G. G., Correia, M. E. F., Lourençato, L. F., & Silva-Filho, E. V. (2017). Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: Impact on earthworms. *Science of the Total Environment*, 589, 222–231. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.150
- Burns, D. A., Woodruff, L. G., Bradley, P. M., & Cannon, W. F. (2014). Mercury in the soil of two contrasting watersheds in the eastern United States. *PLoS ONE*, 9(2). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0086855
- Celik, E., Durmus, A., Adizel, O., & Uyar, H. N. (2021). A bibliometric analysis: what do we know about metals (loids) accumulation in wild birds?. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 10302-10334 https://doi.org/10.1007/s11356-021-12344-8
- Cesar, R. G., Egler, S. G., Polivanov, H., Castilhos, Z. C., De Castro Rodrigues, A. P., & Araujo, P. C. (2008). Biodisponibilidade de metilmercùrio, zinco e cobre em distintas frações granuloétricas de solo contaminado utilizando oligoquetas da espécie Eisenia andrei. Anuário do Instituto de Geociências, 31(2), 33–41. http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/anigeo/article/view/5380/4890. Accessed 05 April 2019.
- Chang, L. W. (1977). Neurotoxic effects of Mercury a review. *Environmental research*, *14*(3), 329-373, https://doi.org/10.1016/0013-9351(77)90044-5
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., & Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment*, 512–513, 143– 153. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.025
- Ci, Z., Zhang, X., & Wang, Z. (2012). Enhancing atmospheric mercury research in china to improve the current understanding of the global mercury cycle: The need for urgent and closely coordinated efforts. *Environmental Science and Technology*, 46, 5636–5642. https://doi.org/10.1021/es300137y

- Clarkson, T. W. (1993). Mercury: Major issues in environmental health. *Environmental Health Perspectives*, *100*, 31–38. https://doi.org/10.1289/ehp.9310031
- Clarkson, T. W. (1997). The toxicology of mercury. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, *34*(3), 369–403. https://doi.org/10.1309/5hy1-v3ne-2lfl-p9mt
- De Castilhos Ghisi, N., Zuanazzi, N. R., Fabrin, T. M. C., & de Oliveira, E. C. (2020). Glyphosate and its toxicology: A scientometric review. *Science of The Total Environment*, 139359, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139359
- Feng, X., Wang, S., Qiu, G., Hou, Y., & Tang, S. (2005). Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China. *Journal of Geophysical Research*, 110, 1–12. https://doi.org/10.1029/2004JD005643
- Fiorentino, J. C., Enzweiler, J., & Angélica, R. S. (2011). Geochemistry of mercury along a soil profile compared to other elements and to the parental rock: Evidence of external input. *Water, Air, and Soil Pollution*, 221, 63–75. https://doi.org/10.1007/s11270-011-0769-x
- Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G., & Nelson, D. C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(1), 457–464. https://doi.org/10.1128/AEM.72.1.457-464.2006
- Gabriel, M. C., Williamson, D. G., Brooks, S., Zhang, H., & Lindberg, S. (2005). Spatial variability of mercury emissions from soils in a southeastern US urban environment. *Environmental Geology*, 48, 955–964. https://doi.org/10.1007/s00254-005-0043-x
- Gimbert, F., Perrier, F., Caire, A. L., & de Vaufleury, A. (2016). Mercury toxicity to terrestrial snails in a partial life cycle experiment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 3165–3175. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5632-y
- Grimaldi, C., Grimaldi, M., & Guedron, S. (2008). Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes. *Science of the Total Environment*, 401, 121–129. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.001
- Guo, X., Sun, Q., Zhao, Y., & Cai, H. (2019). Identification and characterisation of heavy metals in farmland soil of Hunchun basin. *Environmental Earth Sciences*, 78(310), 1– 11. https://doi.org/10.1007/s12665-019-8314-0

- He, M., Tian, L., Braaten, H. F. V., Wu, Q., Luo, J., Cai, L. M., et al. (2019). Mercury– Organic Matter Interactions in Soils and Sediments: Angel or Devil? *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(5), 621–627. https://doi.org/10.1007/s00128-018-2523-1
- Hinton, J. J., & Veiga, M. M. (2009). Using earthworms to assess Hg distribution and bioavailability in gold mining soils. *Soil and Sediment Contamination*, 18, 512–524. https://doi.org/10.1080/15320380902978847
- Huang, S. S., Liao, Q. L., Hua, M., Wu, X. M., Bi, K. S., Yan, C. Y., et al. (2007). Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 67, 2148–2155. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.043
- Kalbitz, K., & Wennrich, R. (1998). Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Science of the Total Environment*, 209, 27–39. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00302-1
- Kasper, D., Botaro, D., Albuquerque Palermo, E., & Malm, O. (2007). Mercúrio em peixes
 fontes e contaminação. *Oecologia Brasiliensis*, 11(2), 228–239. https://doi.org/10.4257/182
- Lacerda, L. D., De Souza, M., & Ribeiro, M. G. (2004). The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*, 129, 247–255. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.10.013
- Liu, S., Wang, X., Guo, G., & Yan, Z. (2021). Status and environmental management of soil mercury pollution in China: A review. *Journal of Environmental Management*, 277, 111442, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111442
- Liu, Y.-R., Zheng, Y.-M., Shen, J.-P., Zhang, L.-M., & He, J.-Z. (2010). Effects of mercury on the activity and community composition of soil ammonia oxidizers. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(6), 1237–1244. https://doi.org/10.1007/s11356-010-0302-6
- Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., et al. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: A multi-medium analysis. *Science* of the Total Environment, 463–464, 530–540. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.064

- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Megharaj, M., & Naidu, R. (2016). Mercury Inhibits Soil Enzyme Activity in a Lower Concentration than the Guideline Value. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 96(1), 76–82. https://doi.org/10.1007/s00128-015-1664-8
- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Naidu, R., & Megharaj, M. (2017). Mercury toxicity to Eisenia fetida in three different soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1261–1269. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7869-5
- Manta, D. S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., & Sprovieri, M. (2002). Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the Total Environment*, 300(1–3), 229–243. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00273-5
- Melendez-Perez, J. J., Fostier, A. H., Carvalho, J. A., Windmöller, C. C., Santos, J. C., & Carpi, A. (2014). Soil and biomass mercury emissions during a prescribed fire in the Amazonian rain forest. *Atmospheric Environment*, 96, 415–422. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.032
- Moreno-Brush, M., Rydberg, J., Gamboa, N., Storch, I., & Biester, H. (2016). Is mercury from small-scale gold mining prevalent in the southeastern Peruvian Amazon? *Environmental Pollution*, 218, 150–159. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.038
- Müller, A. K., Westergaard, K., Christensen, S., & Sørensen, S. J. (2002). The diversity and function of soil microbial communities exposed to different disturbances. *Microbial Ecology*, 44(1), 49–58. https://doi.org/10.1007/s00248-001-0042-8
- Obrist, D. (2007). Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? *Biogeochemistry*, 85(2), 119–123. https://doi.org/10.1007/s10533-007-9108-0
- Obrist, D., Johnson, D. W., Lindberg, S. E., Luo, Y., Hararuk, O., Bracho, R., et al. (2011). Mercury distribution across 14 U.S. Forests. Part I: Spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils. *Environmental Science and Technology*, 45(9), 3974–3981. https://doi.org/10.1021/es104384m
- Oliveira, L. C., Botero, W. G., Dos Santos, A., Cordovil, M. C. de O., Rocha, J. C., & Da Silva, H. C. (2011). Influência das características físico-químicas dos solos no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na região do rio Aracá – AM. *Química Nova*, 34(8), 1303–1308. https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800002

- Ordóñez, A., Álvarez, R., Charlesworth, S., De Miguel, E., & Loredo, J. (2011). Risk assessment of soils contaminated by mercury mining, Northern Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, *13*, 128–136. https://doi.org/10.1039/c0em00132e
- Peña-Rodríguez, S., Pontevedra-Pombal, X., Fernández-Calviño, D., Taboada, T., Arias-Estévez, M., Martínez-Cortizas, A., et al. (2012). Mercury content in volcanic soils across Europe and its relationship with soil properties. *Journal of Soils and Sediments*, 12, 542–555. https://doi.org/10.1007/s11368-011-0468-7
- Pinto, L. de C. M., Dórea, J. G., Bernardi, J. V. E., & Gomes, L. F. (2019). Mapping the evolution of mercury (Hg) research in the amazon (1991–2017): A scientometric analysis. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 1– 12. https://doi.org/10.3390/ijerph16071111
- Qiu, G., Feng, X., Wang, S., & Xiao, T. (2006). Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmuchang, Guizhou, southwestern China. Science of the Total Environment, 368(1), 56–68. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.030
- Rimmer, C. C., Miller, E. K., McFarland, K. P., Taylor, R. J., & Faccio, S. D. (2010). Mercury bioaccumulation and trophic transfer in the terrestrial food web of a montane forest. *Ecotoxicology*, *19*(4), 697–709. https://doi.org/10.1007/s10646-009-0443-x
- Rodenhouse, N. L., Lowe, W. H., Gebauer, R. L. E., McFarland, K. P., & Bank, M. S. (2019). Mercury bioaccumulation in temperate forest food webs associated with headwater streams. *Science of the Total Environment*, 665, 1125–1134. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.151
- Rossetto, D. E., Bernardes, R. C., Borini, F. M., & Gattaz, C. C. (2018). Structure and evolution of innovation research in the last 60 years: review and future trends in the field of business through the citations and co-citations analysis. *Scientometrics*, 115(3), 1329–1363. https://doi.org/10.1007/s11192-018-2709-7
- Rutkowska, B., Murawska, B., Spychaj-Fabisiak, E., Różański, S., Szulc, W., & Piekut, A. (2015). Evaluation of the mercury content of loamy sand soilafter long-term nitrogen and potassium fertilization. *Plant, Soil and Environment*, 61(12), 537–543. https://doi.org/10.17221/584/2015-PSE

- Sánchez-Báscones, M., Antolín-Rodríguez, J. M., Martín-Ramos, P., González-González, A., Bravo-Sánchez, C. T., & Martín-Gil, J. (2017). Evolution of mercury content in agricultural soils due to the application of organic and mineral fertilizers. *Journal of Soils and Sediments*, 17, 927–935. https://doi.org/10.1007/s11368-016-1622-z
- Schuster, E. (1991). The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water, Air, & Soil Pollution, 56*(1), 667–680. https://doi.org/10.1007/BF00342308
- Skyllberg, U., Xia, K., Bloom, P. R., Nater, E. A., & Bleam, W. F. (2000). Binding of Mercury(II) to Reduced Sulfur in Soil Organic Matter along Upland-Peat Soil Transects. *Journal of Environmental Quality*, 29, 855–865. https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900030022x
- Skyllberg, U., Bloom, P. R., Qian, J., Lin, C.-M., & Bleam, W. F. (2006). Complexation of Mercury (II) in Soil Organic Matter – EXAFS Evidence for Linear Two-Coordination with Reduced Sulfur Groups. *Environmental Science & Technology*, 40, 4174–4180. https://doi.org/10.1021/es0600577
- Small, H. (2003). Paradigms, citations, and maps of science: A personal history. Journal of the American Society for Information Science and Technology, 54(5), 394-399, https://doi.org/10.1002/asi.10225
- Tan, S. W., Meiller, J. C., & Mahaffey, K. R. (2009). The endocrine effects of mercury in humans and wildlife. *Critical reviews in toxicology*, 39(3), 228-269, https://doi.org/10.1080/10408440802233259
- Teršič, T., Biester, H., & Gosar, M. (2014). Leaching of mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (Idrija area, Slovenia). *Geoderma*, 226–227(1), 213–222. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.02.006
- Tomiyasu, T., Matsuyama, A., Imura, R., Kodamatani, H., Miyamoto, J., Kono, Y., et al. (2012). The distribution of total and methylmercury concentrations in soils near the Idrija mercury mine, Slovenia, and the dependence of the mercury concentrations on the chemical composition and organic carbon levels of the soil. *Environmental Earth Sciences*, 65, 1309–1322. https://doi.org/10.1007/s12665-011-1379-z

- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299–309. https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017
- Tsui, M. T.-K., Liu, S., Brasso, R. L., Blum, J. D., Kwon, S. Y., Ulus, Y., et al. (2019). Controls of Methylmercury Bioaccumulation in Forest Floor Food Webs. *Environmental Science and Technology*, 53, 2434–2440. research-article. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06053
- UN World Organization of the United Nations. (2017). UN News. Landmark UN-backed treaty on mercury takes effect. https://news.un.org/en/story/2017/08/563382landmark-un-backed-treaty-mercury-takes-effect#.WZtACD6GOM9. Accessed 05 April 2019.
- van Eck, N. J., & Waltman, L. (2010). Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, 84(2), 523–538. https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3
- Viswanath, A. A. C., & Varghese, G. K. (2016). Analysis of Heavy Metal Distribution Along Road Edges. *Eletronic Journal of Geotechnical Engineering*, 21, 4215–4221. http://www.ejge.com/2016/Ppr2016.0359ma.pdf. Accessed 5 April 2019.
- Wang, W., & Driscoll, C. T. (1995). Patterns of Total Mercury Concentrations in Onondaga Lake, New York. *Environmental Science and Technology*, 29(9), 2261–2266. https://doi.org/10.1021/es00009a016
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D., Sorial, G. A., & Timberlake, D. (2004). Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems A literature review. *Environmental Pollution*, 131(2), 323–336. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.01.010
- Wu, F., Liu, H., Zhang, M., Ma, W., Huang, X., Liu, S., & Dai, J. (2017). Adsorption characteristics and the effect of dissolved organic matter on mercury (II) adsorption of various soils in China. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 26(2), 157-170, https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1258688
- Zhang, M., Wang, R., Guo, W., Xue, T., & Dai, J. (2014). Mercury (II) adsorption on three contrasting Chinese soils treated with two sources of dissolved organic matter: I.

Langmuir and Freundlich isotherm evaluation. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(1), 49-62, https://doi.org/10.1080/15320383.2013.772092

- Zhang, Z., Song, X., Wang, Q., & Lu, X. (2012). Mercury bioaccumulation and prediction in terrestrial insects from soil in Huludao city, Northeast China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89(1), 107-112. https://doi.org/10.1007/s00128-012-0649-0.
- Zhao, L., Anderson, C. W. N., Qiu, G., Meng, B., Wang, D., & Feng, X. (2016). Mercury methylation in paddy soil: Source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China. *Biogeosciences*, 13(8), 2429–2440. https://doi.org/10.5194/bg-13-2429-2016
- Zhou, J., Feng, X., Liu, H., Zhang, H., Fu, X., Bao, Z., et al. (2013). Examination of total mercury inputs by precipitation and litterfall in a remote upland forest of Southwestern China. *Atmospheric Environment*, 81, 364–372. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.010
- Zhu, J., Yang, D., Fu, R., Wang, W., Guo, X., & Yao, H. (2012). Hormetic effects of mercury on survival of Eisenia fetida (Oligochaeta) Jiang. *International Conference On Civil Engineering And Urban Planning*, 299–307. https://doi.org /10.1061/9780784412435.055.

CAPÍTULO 2

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ORGANISMOS, SERAPILHEIRA, E SOLOS DO MÉDIO ARAGUAIA NO BRASIL*

Resumo: O mercúrio (Hg) é um elemento químico que, dependendo de sua concentração, pode se tornar tóxico aos organismos vivos devido à capacidade do Hg de se bioacumular nas cadeias alimentares. Neste estudo, coletamos amostras de solo, serapilheira e organismos na planície de inundação do Médio Araguaia, Brasil. As concentrações de mercúrio total (HgT) na cama foram significativamente maiores (p<0,0001) do que no solo, variando de 10,68 \pm 0,55 a 48,94 \pm 0,13 e 20,80 \pm 1,07 a 55,19 \pm 1,59 ng.g⁻¹, respectivamente. Os níveis de concentração de mercúrio total no solo apresentaram relação linear e inversamente proporcional com o teor de matéria orgânica do solo (MOS) e o pH do solo, consistente com o comportamento geoquímico dos elementos químicos em ambientes alagados. Foram identificadas dez ordens de organismos, e as concentrações médias de HgT determinadas em seus corpos foram até 20 vezes maiores do que aquelas no solo e na serapilheira. Encontramos uma relação linear significativa entre os níveis de HgT na serapilheira e aqueles encontrados nos organismos do solo, permitindo assim a previsão dos níveis de concentração de HgT nos organismos do solo através da análise da serapilheira nas unidades amostrais. As diferentes dinâmicas e hábitos alimentares dos organismos do solo e a concentração de HgT nestes organismos podem ser influenciadas pelo curso do rio. Este estudo fornece evidências da bioacumulação de HgT em organismos do solo na planície de inundação do Médio Rio Araguaia, importante bacia hidrográfica do cerrado brasileiro.

Palavras-chave: Artrópodes do solo; Hg em artrópodes; poluição química; savana brasileira; fator de bioacumulação; nível trófico.

Abstract: Mercury (Hg) is a chemical element that, depending on its concentration, may become toxic to living organisms due to the ability of Hg to bioaccumulate in food chains. In this study, we collected samples of soil, litter and organisms in the Middle Araguaia floodplain, Brazil. Total mercury (HgT) concentrations in litter were significantly higher (p < 0.0001) than that in soil, ranging from 10.68 ± 0.55 to 48.94 ± 0.13 and 20.80 ± 1.07 to 55 $.19 \pm 1.59$ ng.g⁻¹, respectively. Total mercury concentration levels in soil showed a linear, inversely proportional relationship with soil organic matter (SOM) contents and soil pH, consistent with the geochemical behavior of chemical elements in flooded environments. Ten orders of organisms were identified, and the average HgT concentrations determined in their bodies were up to 20 times higher than those in soil and litter. We found a significant linear relationship between the levels of HgT in litter and those found in soil organisms, thereby allowing the prediction of HgT concentration levels in soil organisms through the analysis of litter at the sample units. The different dynamics and feeding habits of soil organisms and the concentration of HgT in these organisms may be influenced by the river's course. This study provides evidence of the bioaccumulation of HgT in soil organisms in the floodplain of the Middle Araguaia River, an important river basin in the Brazilian savanna.

Keywords: soil arthropods; Hg in arthropods; chemical pollution; Brazilian savanna; bioaccumulation fator; trophic level

*Publicado na integra na revista: Environmental Science and Pollution Research (JCR: 5,190; Qualis: A2). Disponivél no Anexo Geral DOI <u>https://doi.org/10.1007/s11356-024-32317-x</u>

1. Introdução

O mercúrio (Hg) é um elemento que se liga às partículas do solo de diversas formas e com diferentes constituintes quando depositado na superfície terrestre (Lin et al. 2010). Este elemento pode se tornar um poluente, adquirindo formas químicas de alta mobilidade e alto poder bioacumulativo (Henrique et al., 2013; Mahbub et al., 2017). Uma preocupação ambiental que resultou na Convenção de Minamata, um tratado global juridicamente vinculativo que visa controlar a produção, uso e liberação de Hg no meio ambiente em todo o mundo (Gustin et al., 2016) e impulsionou pesquisas científicas que buscam compreender a distribuição deste elemento em diferentes compartimentos ambientais, incluindo o solo (Fernandes et al., 2021).

No solo, o Hg pode sofrer um processo de metilação através de bactérias redutoras de sulfato e ferro (Fleming et al., 2006), onde o Hg²⁺ se converte em metilmercúrio (MeHg), um organometálico que bioacumula e biomagnifica ao longo das cadeias alimentares (Kasper et al., 2007). A bioacumulação é um processo no qual uma substância química é absorvida e se acumula no organismo por meio da exposição direta ao meio ambiente ou à dieta alimentar. O processo é medido por meio de um índice denominado fator de bioacumulação - BAF (Ivanciuc, Ivanciuc O. e Klein, 2006). O índice é fundamental para compreender os riscos ecológicos de produtos químicos persistentes, bioacumulativos e tóxicos, como poluentes orgânicos persistentes (Burkhard et al., 2009) e elementos químicos (Anderson et al., 2013), incluindo Hg total e orgânico (Henriques et al., 2013; Abeysinghe et al., 2016).

No solo, o Hg liga-se fortemente à matéria orgânica do solo (MOS), o que pode afetar a especiação química, solubilidade, mobilidade e toxicidade deste elemento (He et al., 2019; Száková et al., 2016) porque a MOS está intimamente relacionada à formação de MeHg acelerando a atividade microbiana (Tomiyasu et al. 2012; Tomiyasu et al. 2017; Zhao et al., 2018). Esse processo ocorre devido à alta afinidade do Hg com as substâncias húmicas da MOS (Miretzky et al., 2005), compostas principalmente por grupos funcionais carboxílico, fenólico e tiol (Ritchie e Perdue, 2003; Liu et al., 2019).). Os ácidos húmicos fornecem múltiplos sítios reativos para ligação do Hg , favorecendo ligações covalentes com átomos de enxofre reduzidos (Reis et al., 2015). Assim, a ligação do Hg ao SOM envolve pelo menos um grupo funcional contendo enxofre (Palmieri et al., 2006; Skyllberg et al., 2000; Száková et al., 2016). O sulfeto de mercúrio (HgS), por exemplo, é o principal precipitado de Hg (Higueras et al., 2003), fornecendo nanopartículas biodisponíveis para

microrganismos metilantes de Hg (Graham et al., 2012). Portanto, a determinação do teor de MOS e enxofre (S) no solo pode melhorar a compreensão da mobilidade do Hg e sua consequente disponibilidade para bioacumulação. Além disso, é necessária a medição do pH do solo, importante parâmetro mediador das reações químicas, principalmente pelo efeito do pH na MOS (Jardim, 2014).

Muitos estudos abordaram a dinâmica e a bioacumulação de Hg em ecossistemas aquáticos (Amaro et al., 2014; Hacon et al., 1997; Mason, Reinfelder e Morel, 1995; Pestana et al., 2019; Richard et al., 2002), mas a dinâmica do Hg nos ecossistemas terrestres ainda não é bem compreendida. No entanto, já foi demonstrado que o grau de eficiência da bioacumulação de MeHg na cadeia alimentar dos ecossistemas aquáticos é quase equivalente ao dos ecossistemas terrestres (Tsui et al., 2019).

A serapilheira, que desempenha um papel importante como sumidouro de Hg no meio ambiente (Buch et al., 2015; Ma et al., 2017; Zhou, Wang e Zhang, 2018), e a fauna do solo são compartimentos importantes em redes ecológicas que pode esclarecer a dinâmica do Hg no solo (Mahbub et al., 2017). A incorporação de MeHg na ninhada por detritívoros e predadores invertebrados, como centopéias e aranhas que atacam detritívoros, é um caminho direto pelo qual o Hg passa para o próximo nível trófico (Osborn et al., 2011).

Em todo o mundo, a bioacumulação de metais em artrópodes, como formigas, aranhas, gafanhotos, besouros e minhocas, tem sido amplamente estudada (Butt et al., 2018; Da Silva et al., 2016; Khan, Singh e Rastogi et al., 2017). No entanto, estudos sobre a dinâmica do Hg nessas comunidades animais são escassos. No entanto, os poucos disponíveis revelam influências a nível biológico e ecológico que representam uma ameaça toxicológica para estes insectos, cuja população diminui anualmente devido à poluição química (Cardoso et al., 2020; Hernández et al., 2022). Além disso, ainda existem poucas pesquisas que estudem especificamente a bioacumulação de Hg em artrópodes em ambientes naturais; tais estudos são geralmente realizados utilizando minhocas em ambiente controlado (Álvarez et al., 2018; Da Silva et al., al., 2009; Frohne e Rinklebe, 2013), aumentando a biodisponibilidade de Hg no meio ambiente (Marrugo-Negrete et al. , 2017; Lino et al., 2019) e representando riscos potenciais para plantas e animais. Esse efeito é pronunciado em solos de áreas próximas a rios, onde o aporte de Hg inorgânico e carbono orgânico favorece o processo de metilação (Frohne et al., 2012; Howie et al., 2018), além da redução de sulfato e formação de ácidos em solos de várzea durante inundações de longa duração (Poot et al., 2007).

O Rio Araguaia atravessa a Floresta Amazônica e o Cerrado (Savana Brasileira). O bioma Cerrado é um hotspot para a conservação da biodiversidade devido ao alto nível de endemismo de espécies e à crescente perda de habitat (Myers et al., 2000; Mittermeier et al., 2011). Entre os hotspots globais, o Cerrado foi o segundo com perda mais significativa de área nativa nas últimas décadas (Kong et al., 2021). Esse fenômeno também é observado na bacia do rio Araguaia, que passa por um processo de degradação em grande escala, principalmente devido ao desmatamento para pecuária e agricultura (Pelicice et al., 2021). Estudos recentes têm indicado a influência de atividades antrópicas, como desmatamento e incêndios florestais, nos ecossistemas aquáticos do Médio Araguaia (Monteiro et al., 2023a,b; Moraes et al., 2023a,b). Entretanto, não há informações sobre concentrações e bioacumulação de Hg nos ecossistemas terrestres da várzea do Araguaia.

O Rio Araguaia abriga as mais extensas áreas úmidas remanescentes do bioma Cerrado. Quando a região é inundada, o rio forma uma planície de inundação na região do Médio Araguaia (Valente, Latrubesse e Ferreira, 2013). A dinâmica das inundações nas planícies controla a troca de elementos químicos, matéria orgânica e organismos na interface aquático-terrestre (Wantzen et al., 2016). Nessa linha, o pulso de inundação sazonal favorece o transporte lateral de Hg associado ao material particulado em suspensão (Maia et al., 2009; Frohne e Rinklebe, 2013), aumentando a biodisponibilidade de Hg no meio ambiente (Marrugo-Negrete et al. , 2017; Lino et al., 2019) e representando riscos potenciais para plantas e animais. Esse efeito é pronunciado em solos de áreas próximas a rios, onde o aporte de Hg inorgânico e carbono orgânico favorece o processo de metilação (Frohne et al., 2012; Howie et al., 2018), além da redução de sulfato e formação de ácidos em solos de várzea durante inundações de longa duração (Poot et al., 2007). Assim, compreender a ciclagem de Hg em ambientes terrestres é essencial no estudo da bioacumulação em organismos de diferentes regiões, elucidando assim o comportamento, a concentração natural e as contribuições antrópicas.

Neste estudo avaliamos a concentração total de mercúrio (HgT) no solo, na serapilheira e nos organismos do solo, visando responder às seguintes questões: (i) Existe diferença nas concentrações de HgT entre o solo e a serapilheira? (ii) As concentrações de matéria orgânica, enxofre (S) e pH influenciam as concentrações de HgT no solo? (iii) As concentrações de HgT no solo e na cama têm impacto nas concentrações de HgT nos organismos do solo? (iv) Existe um padrão de bioacumulação de HgT entre os diferentes táxons de organismos do solo? Nossa hipótese é que existe uma diferença significativa nos níveis de HgT entre os compartimentos avaliados (solo e serapilheira) devido à influência

dos parâmetros físico-químicos do solo na disponibilidade de Hg. Além disso, nossa hipótese central é que as concentrações de solo e serapilheira podem prever as concentrações de HgT nos organismos.

2. Metodologia

2.1 Área de estudo

O Rio Araguaia corre 2.110 km através de quatro estados brasileiros: Goiás, Mato Grosso, Tocantins e Pará. O Médio Araguaia é o maior segmento hidrológico do Rio Araguaia, formado por uma planície aluvial bem desenvolvida que se estende por 1.160 km (Figura 1). A planície aluvial do Médio Araguaia está localizada em uma grande bacia sedimentar intracratônica do Quaternário (Valente e Latrubesse, 2012), drenando em baixas altitudes sobre rochas sedimentares do Pré-cambriano e do Cenozóico Superior (Latrubesse et al., 2009). Esta região recebe os principais afluentes do Rio Araguaia e é responsável pelo transporte de elevadas cargas de sedimentos arenosos (Latrubesse et al., 2009), formando bancos acrescidos e depósitos de diques marginais nas margens (Bayer e Zancopé, 2014).

Segundo a classificação climática de Köppen, a Bacia do Rio Araguaia está localizada na zona climática tropical, com clima predominantemente Aw (tropical com inverno seco), caracterizado pela sazonalidade típica das áreas de Cerrado: estação seca (abril a outubro), e uma estação chuvosa (novembro a março) (Alvares et al., 2013). A precipitação média anual em nossa área de estudo varia entre 1.460 e 1.720 mm/ano, com maior concentração de chuvas de novembro a março (Gomes et al., 2022). As variações significativas nas taxas de precipitação entre as estações sazonais controlam a dinâmica das inundações, caracterizando o Médio Araguaia como uma zona úmida com flutuação monomodal do nível da água de baixa amplitude (Junk et al., 2014).

A dinâmica das cheias molda a fenologia vegetal, com quatro unidades sucessionais de vegetação bem definidas na área: (i) herbácea pioneira, (ii) estrato arbóreoarbustivo, (iii) estrato arbóreo, e (iv) antropogênica, referente a áreas com qualquer grau de intervenção humana (Latrubesse e Stevaux, 2007). De acordo com o zoneamento ecológico socioeconômico do Estado de Mato Grosso (Seplan, 2004), as classes de solos predominantes na região do Médio Araguaia são Ferrassolos, Cambissolos, Plintossolos, Gleissolos e Fluvissolos.



Figura 1. Mapa de localização dos pontos amostrais da planície aluvial do Médio Rio Araguaia, em Cocalinho, Mato Grosso, Brasil.

2.2. Coleta de amostras

Solo, serapilheira e organismos foram amostrados durante o período seco (7 a 11 de julho de 2019) na planície de inundação do Médio Rio Araguaia, próximo ao município de Cocalinho, estado de Mato Grosso, Brasil. A amostragem foi realizada em 11 pontos amostrais no estrato arbóreo-arbustivo situado em diques marginais, caracterizado por mata aberta e fitofisionomias arbustivas densas, e cinco pontos amostrais na área de preservação permanente de uma fazenda (Fazenda Landi), uma floresta poliespecífica sazonalmente inundada. (Figuras 1 e 2).

A amostragem dos organismos do solo e da serapilheira fori realizada no período de seca, na planície de inundação do médio rio Araguaia, ao longo das margens do rio (07 a 11 de julho de 2019), na região de Cocalinho-MT. A amostragem foi realizada em 16

pontos de coleta, sendo 5 pontos em área específica, caracterizada como área de preservação permanente (APP) de uma fazenda, denominada Fazenda Landi (Figuras 1 e 2).



Figura 2. (a) estrato arbóreo na área de preservação permanente da fazenda; (b) estrato arbóreo-arbustivo nas margens do Rio Araguaia no Brasil; (c) lixo da área da fazenda e (d) lixo das margens do Rio Araguaia no Brasil.

Amostras de serapilheira foram coletadas manualmente (1 m²) e amostras de solo deformado foram coletadas a uma profundidade de 0,0 - 0,2 m usando uma broca holandesa. As classes de solos amostradas foram Gleissolo Háplico nos diques marginais e Argissolo Vermelho-Amarelo na área de preservação permanente Fazenda Landi. As amostras de serapilheira e solo foram acondicionadas separadamente em sacos plásticos até posterior processamento e análise.

Os organismos foram coletados usando armadilhas de queda para amostrar organismos entre a serapilheira e o solo (Weaver, 1994). Também foi utilizado o método TSBF (Tropical Soil Biology and Fertility) adaptado, que consistiu na coleta manual de organismos da serapilheira (Anderson e Ingram, 1993). Em ambos os métodos de captura, os organismos encontrados em cada ponto de amostragem foram imersos em solução de álcool 70% em recipientes de vidro, previamente esterilizados, e encaminhados ao laboratório, onde foram separados. Sua taxonomia foi identificada de acordo com o manual de entomologia de Borror e Delong (1969) e com microscópio eletrônico. Em seguida, as amostras foram congeladas e armazenadas até posterior processamento. Os organismos foram liofilizados e macerados em cadinho e pilão de ágata. As amostras de serapilheira e

solo foram secas em estufa a 65° C (Raj et al., 2017; Chen et al., 2023). Em seguida, a cama foi moída e acondicionada em recipientes de vidro, enquanto o solo foi peneirado em malha de 2 mm para uniformização das partículas mais finas.

2.3 Determinação de mercúrio

A determinação quantitativa de mercúrio total (HgT) foi realizada no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química da Universidade de Brasília. As curvas de calibração foram realizadas utilizando padrões de 0,5, 1, 5, 10, 20, 30 e 40 mg.L⁻¹ a partir de solução padrão de mercúrio com 1000 mg.L⁻¹ de Hg HNO₃ 10%, além de um branco amostra (somente água destilada). A curva de calibração foi determinada com base em regressão linear simples entre a massa de mercúrio injetado no equipamento (alíquotas de 1 a 80 ng) (variável dependente) e a área de absorbância de cada alíquota (variável independente), com coeficiente de determinação médio de 0,999.

A quantificação foi realizada utilizando equipamento portátil Lumex (RA-915+), específico para análise de HgT por espectrofotometria de absorção atômica acoplada a uma câmara de pirólise (Pyro-915). As amostras foram pesadas em balança de precisão (solo e serapilheira ~200 mg; organismos ~15 mg) e introduzidas na câmara de pirólise para dissociar os compostos de mercúrio, possibilitando assim sua leitura e interpretação (Sholupov et al., 2004). Portanto, este equipamento não requer a extração química de Hg das amostras. Todas as leituras estiveram dentro do limite de quantificação (0,32 ng) e limite de detecção (0,095 ng) de acordo com a curva de calibração, com desvio padrão relativo máximo < 10%. O método analítico foi validado quantificando HgT nos materiais de referência certificados NIST 2709a (solo de San Joaquin) para amostras minerais e DORM-2 (*Dogfish Muscle*) para amostras orgânicas, e obteve recuperação de 109,6% e 92,5%, respectivamente.

2.4. Análise de enxofre e matéria orgânica e pH do solo

Os teores de matéria orgânica do solo (MOS) foram determinados através do produto do teor de carbono orgânico total (COT) do solo pelo fator 1,724 (Teixeira et al., 2017). Para análise do COT, foi realizada oxidação úmida da matéria orgânica com dicromato de potássio em meio sulfúrico utilizando como fonte de energia o calor resultante do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso de amônio (Teixeira et al., 2017). O pH

foi quantificado em solução solo:água destilada, na proporção 1:2,5, por meio de potenciômetro com eletrodo de vidro combinado (Teixeira et al., 2017).

As concentrações totais de enxofre (S) foram determinadas pelo método de extração com fosfato de cálcio monobásico (Embrapa, 1997; Nogueira e Souza, 2005). Para a extração, 3,0 g de solo fino seco ao ar foram transferidos para tubos de 50 mL, seguido da adição de 15 mL da solução extratora Ca(H₂PO₄)₂.H₂O (500 mg/L de fósforo). Os tubos foram agitados por 30 minutos em agitador horizontal a 100 rpm. Em seguida, adicionou-se cerca de 0,15 g de carvão ativado a cada tubo e agitou-se durante 3 minutos. Os tubos foram centrifugados a 10.000 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi filtrado e lido por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES), série iCAP 6000, Thermo Scientific, EUA (Embrapa, 1997; Nogueira e Souza, 2005).

2.5. Cálculo do BAF

O fator de bioacumulação (BAF) foi calculado utilizando a Equação 1 (Cortet et al., 1999).

$$BAF = \frac{C_{animal}}{C_{ambiente ou alimento}}$$
(Equação 1)

Onde, C_{animal} é a concentração de HgT no peso seco do animal (ppm); C_{ambiente ou} _{alimento} é a concentração de HgT na serapilheira ou no solo (peso seco). Quanto maior o valor do BAF, maior o nível de bioacumulação do elemento, com valores de BAF superiores a 1 indicando transferência na cadeia alimentar.

2.6. Análise estatística

Os dados foram submetidos ao teste de normalidade *Shapiro-Wilk*. Diferenças na concentração de HgT entre compartimentos foram detectadas pelo teste de *Wilcoxon-Mann-Whitney*. A relação entre as concentrações de HgT e os parâmetros do solo (S, MOS e pH) foi avaliada por meio de regressão múltipla. Nenhuma transformação foi realizada nos dados porque os dados originais atenderam aos pressupostos de homocedasticidade e normalidade dos resíduos. O poder preditivo de cada variável independente foi avaliado pelo coeficiente de determinação particionado pela média das ordens (R2_{parcial}). Dois modelos de regressão linear simples foram realizados para identificar qual compartimento

tinha o maior poder preditivo dos níveis de HgT nos organismos: i) HgT nos organismos vs. HgT na cama, e ii) HgT nos organismos vs. HgT no solo. Os dados foram transformados em logaritmo Napieriano (ln) para esta análise.

A análise hierárquica de agrupamento (HCA) foi utilizada para ordenar os níveis tróficos, formando grupos de organismos mais homogêneos, utilizando como base o BAF, sendo o maior poder preditivo determinado por regressão linear (maior R²). O agrupamento foi realizado com medida de dissimilaridade euclidiana através do método de ligação completa. A concordância entre a matriz de distâncias euclidiana e o dendograma (representação gráfica) foi avaliada pelo coeficiente de correlação cofenética (CCC). As análises foram realizadas no software XLSTAT 2019.3.2.61397 (Addinsoft, 2019).

3. Resultados

3.1. Solo e serapilheira

A concentração de mercúrio (Hg) nos compartimentos de solo e serapilheira variou de 10,68 a 48,94 ng.g⁻¹ para solo (0,0 - 0,2 m) e de 20,80 a 55,19 ng.g⁻¹ para serapilheira (Tabela 1).

Pontos de	Solo	Serapilheira	
amostragem*	ng.g ⁻¹		
P1	$14,\!40 \pm 0,\!17$	45,13 ± 2,23	
P2	$10{,}66\pm0{,}55$	$32,57 \pm 1,31$	
P3	$13,\!76\pm0,\!45$	$27,25 \pm 2,08$	
P4	$19,44 \pm 0,41$	$33,57 \pm 3,17$	
P5	$10,\!85\pm0,\!28$	$37,93 \pm 1,84$	
P6	$14,\!75\pm0,\!14$	$24,22 \pm 4,08$	
P7	$14{,}99\pm0{,}23$	$25,99 \pm 1,65$	
P8	$10{,}68\pm0{,}99$	$20,80 \pm 1,07$	
P9	$15{,}52\pm0{,}21$	$31,36 \pm 2,38$	
P10	$13{,}66\pm0{,}18$	$24,86 \pm 1,11$	
P11	$18{,}00\pm0{,}15$	$33,\!66 \pm 2,\!05$	
P12	$22,\!65\pm0,\!10$	$40,76 \pm 2,40$	
P13	$27,\!24\pm0,\!40$	$33,41 \pm 1,20$	
P14	$22,\!31\pm0,\!05$	$55,19 \pm 1,59$	
P15	$48,94 \pm 0,13$	$40,74 \pm 0,28$	
P16	$21,\!92\pm0,\!90$	$45,26 \pm 1,37$	

Tabela 1. Mean concentration of HgT in soil and litter samples in the Middle Araguaia study area in Brazil.

*De acordo com a localização geográfica da Figura 1.

As maiores concentrações de HgT nos compartimentos foram observadas em pontos da Área de Preservação Permanente da fazenda (12, 13, 14, 15 e 16), área com grande quantidade de serapilheira devido à vegetação mais densa quando comparada aos pontos em margens dos rios (Figura 2). Houve diferença significativa (p < 0,0001) entre as concentrações de HgT no solo e na serapilheira (Figura 3). Apenas a concentração de HgT no solo no ponto 15 apareceu como outlier.



(Teste Wilcoxon-Mann-Whitney em p<0,0001) *Outlier identificado no ponto 15 (solo), localizado na APP da fazenda

Figura 3. Concentração de HgT (ng.g⁻¹) nos compartimentos de solo e serapilheira na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.

Os resultados da regressão múltipla indicaram relação significativa entre HgT e parâmetros do solo (R2 = 0,74; F3,12 = 15,12; p = 0,0002). A matéria orgânica do solo (R2_{parcial} = 0,528, b = -0,003, p = 0,0003) e o pH (R2_{parcial} = 0,131, b = -0,005, p = 0,0006) apresentaram relações lineares inversamente proporcionais aos valores de concentração de HgT no solo. Não houve relação significativa entre os valores de enxofre (S) e HgT (p > 0,05) (Figura 4).



Figura 4. Regressão múltipla das concentrações de HgT no solo com conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS) e pH do solo na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.

3.2. Organismos do solo

Poderíamos identificar as espécies até o nível de ordem para todos os organismos e até o nível de família para a ordem Coleoptera e o nível de subfamília para a ordem Hymenoptera. Encontramos 10 ordens de organismos nas amostras coletadas. As maiores concentrações médias de HgT foram encontradas nas ordens Araneae, Mantodea e Opiliones, que são organismos com hábitos alimentares predatórios (Tabela 2).

Tabela 2.	Identificação	dos níveis	de ordem	e família	e concentração	média d	le HgT	em
organismo	os encontrados	na área de	estudo do	Médio Ar	aguaia no Brasi	1.		

Ordem	Classificação	HgT (ng.g ⁻¹)	Nome comum	Hábitos alimentares ²	Função no ecossistema ²
Araneae	-	733.14	Aranha	Predador	Efeito regulador no solo comunitário; indicador de qualidade do solo
Blattodea	-	306.81	Barata	Sprófagos	Fragmentação da matéria orgânica
Coleoptera	Cerambycida ¹ Tenebrionida ¹ Curculionidae ¹	420.03	Besouro	Fitófagos, predadores ou saprófagos	Fragmentação da matéria orgânica
Dermaptera	-	382.25	Tesourinha	Saprófagos ou predadores	Fragmentação da matéria orgânica
Hymenoptera	Formicidae ³ (Ectatominae; Ponerinae; Myrmicinae)	335.94	Formiga	Predadores ou fitófagos	e transporte de matéria orgânica da superfície para camadas mais profundas

					do solo
Hemiptera	-	396.28	Besouro	Predadores fitófagos ou benéficos	Fragmentação da matéria orgânica
Lepidoptera	-	455.29	Mariposa	Fitófago	Fragmentação de vegetais
Mantodea	-	900.96	Louva-Deus	Predadores	Fragmentação da matéria orgânica
Orthoptera	Ensifera ⁴	342.99	Grilo	Onívaros	Fragmentação de vegetais
Oplliones	-	929.96	Opiliones (aranha de colheita)	Predadores ou saprófagos	Fragmentação da matéria orgânica

¹Classificação familiar ²Conforme descrito por De Melo et al., (2009), Moço et al., (2005) e Godé et al., (2015). ³Classificação das subfamílias ⁴Classificação de subordem

A relação entre os níveis de HgT nos organismos e os níveis de HgT no solo e nos compartimentos da serapilheira foi linear. O compartimento solo apresentou forte relação com os organismos, com alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0.911$; F = 544,79; p = 0.0001) e alto poder preditivo dos níveis de concentração de HgT nos organismos (Figura 5).



Figura 5. Regressão linear das concentrações de HgT nos organismos do solo em relação às concentrações de HgT no solo. Relação entre as concentrações medidas de HgT em organismos e as concentrações de Hg previstas por regressão em organismos do solo na área de estudo do Médio Araguaia, no Brasil.

Quando o compartimento da serapilheira foi utilizado como variável independente, o coeficiente de determinação ($R^2 = 0.964$; F = 1431.49; p = 0.0001) foi superior ao encontrado quando o compartimento solo foi utilizado como variável independente. Da mesma forma, o poder preditivo foi maior para a serapilheira, com o gráfico comparando os valores previstos e os valores observados apresentando dispersões menores quando comparado ao estimado para o solo, com alguns pontos fora do intervalo de confiança (Figura 6).

De acordo com os resultados a fórmula de regressão gerada utilizando o compartimento de serapilheira como variável independente pode prever com 95% de confiança e 964% de precisão as concentrações de HgT nos organismos do solo encontradas nas unidades amostrais tal fórmula originando uma equação com o mesmo intervalo de confiança e precisão (Equação 2).

 $ln \; (HgT_{organismos}) = -1.435 + 2.068 \; ln(HgT_{serapilheira})$

$$THg_{organismos} = e^{-1.435} \times THg_{serapilheira}^{2.068}$$
 Equação (2)



Figura 6. Regressão linear das concentrações de HgT nos organismos do solo em relação às concentrações de Hg na serapilheira. Relação entre concentrações medidas de HgT em organismos e concentrações de Hg previstas por regressão em organismos do solo na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.

Semelhante à análise de predição, a análise de agrupamento hierárquico demonstrou que a matriz de organismos resultou em um coeficiente de correlação cofenética maior com BAF baseado em serapilheira (0,864) do que BAF baseado em solo (0,788).

Três diferentes guildas tróficas formadas por grupos de artrópodes podem ser vistas na Figura 7. Várias ordens foram agrupadas na primeira guilda (Apêndice A); entretanto, a ordem Orthoptera representou o valor médio do BAF, que representou este grupo. A segunda guilda trófica foi representada pela ordem Hymenoptera, e a terceira também foi representada pela ordem Orthoptera (Tabela 3, Apêndice A).



Figura 7. Dendrograma do agrupamento hierárquico de organismos do solo* coletados na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil com base na concentração de HgT nos organismos e no fator de bioacumulação baseado em serapilheira (BAF) (ccc = 0,864).

Tabela 3. Ordem dos organismos* representando cada grupo formado com base no fator de bioacumulação (FAB) na área de estudo do Médio Araguaia no Brasil.

Order	Sample*	Group	BAF of the group
Orthoptera	25	C1	8.99
Hymenoptera	48	C2	22.13
Orthoptera	54	C3	30.68

*According to Figure 7 and Appendix A

4. Discussão

4.1 Solo e serrapilheira

As concentrações totais de Hg (HgT) estão dentro da faixa de valores encontrados em solos naturais, entre 15 - 182 ng.g-1 (Carvalho et al., 2019), e em solos considerados não perturbados no Cerrado brasileiro, em média 90 ng.g-1 (Rodrigues et al., 2022). Os valores de HgT no solo foram muito inferiores aos relatados por outros estudos em várzeas de outras regiões do mundo, como na Bacia do Rio Sinú, na Colômbia – 0,050 a 0,410 ppm

– e East fork Poplar Creek, nos Estados Unidos – até a 3.000 mg.kg-1 (Barnett et al., 1997;
Marrugo-Negrete et al., 2017). Assim, infere-se que a planície de inundação do Médio
Araguaia, apesar do alto grau de interferência antrópica (Martins et al., 2021), revelou concentrações de HgT dentro da faixa esperada para ambientes naturais.

A maior concentração de Hg na serapilheira ocorre devido à absorção estomática (poros das folhas) (Risch et al., 2012), enquanto a serapilheira (deposição seca) é uma das principais rotas de transporte de Hg para o solo em ambientes florestais (Wang et al., 2016). Não existem fontes antropogênicas significativas em nossa área de estudo, como emissões industriais; no entanto, um estudo realizado na Amazônia indicou que os incêndios florestais poderiam potencialmente alterar os padrões de emissão atmosférica de Hg em escala regional e global (Crespo-Lopez et al., 2021).

Nos últimos anos, houve um aumento significativo nas ocorrências de incêndios na Bacia do Rio Araguaia, com aproximadamente 580 mil hectares de áreas florestais queimados no município de Cocalinho entre 2017 e 2019 (Projeto MapBiomas, 2021). Os incêndios florestais podem ser a principal fonte de Hg para a atmosfera na nossa área de estudo. Além disso, as atividades turísticas no Médio Araguaia podem representar uma fonte difusa de Hg. Durante os períodos de seca, formam-se praias no canal principal do rio e os turistas viajam em barcos equipados com motores dois tempos a gasolina ou diesel, cujos gases e material particulado resultante da combustão foram identificados como potenciais fontes locais de Hg (Landis et al., 2007).

Embora muitos estudos tenham mostrado uma correlação positiva entre os níveis de MOS e Hg, principalmente devido à afinidade do Hg com o S presente em compostos orgânicos (Hammerschmid et al., 2008; Palmieri et al., 2006), encontramos uma correlação linear e inversamente proporcional entre os teores de MOS e as concentrações de HgT no solo. Tal comportamento está associado à nossa área de estudo, que está sujeita a inundações e deposição de MOS. Nestes ambientes, a matéria orgânica é fermentada, liberando grandes quantidades de compostos orgânicos de baixo peso molecular, que podem complexar-se com o Hg, que, dependendo das características do composto, pode acelerar a metilação do Hg nos solos, favorecendo a lixiviação do Hg com o rebaixamento do lençol freático. (He et al., 2019; Melo e Alleoni, 2019).

Uma vez transformado em MeHg, o Hg também se torna mais disponível para plantas e organismos, como mostram estudos em sedimentos de áreas úmidas, onde os processos que ocorrem na MOS promovem condições favoráveis para a metilação do Hg (Marvin-DiPasquale et al. 2014; Windham-Myers et al. .2014). Comportamento semelhante também foi observado por Araújo et al. (2019) em estudo realizado em solos contaminados de manguezal do Nordeste do país, onde os resultados sobre bioacumulação apontaram para uma possível retenção de Hg nas raízes das plantas.

Da mesma forma, os níveis de concentração de HgT foram inversamente proporcionais aos valores de pH do solo. Nestes ambientes, a dinâmica geoquímica dos elementos é diferente, principalmente devido às condições anaeróbicas e redutoras durante o período de cheia (Ker et al., 2015). Assim, num ambiente redutor, o Hg pode ser reduzido, permanecendo na solução do solo. Além disso, durante as reações de redução, há consumo de H⁺, elevando o pH do solo, principalmente em solos ácidos (Jardim, 2014).

4.2 Organismos do solo

Nossos resultados reforçam a hipótese levantada na seção anterior de que o HgT pode ter sido transformado em MeHg, aumentando a biodisponibilidade do Hg. Nos organismos analisados, a concentração média de HgT apresentou valores até 20 vezes maiores que os encontrados no solo e na serapilheira (Tabela 1, Tabela 2). As concentrações totais de mercúrio nos organismos foram superiores a 115,13 ng.g⁻¹, sendo que as maiores concentrações médias (acima de 700 ng.g⁻¹) foram encontradas nas ordens Araneae, Opliones e Mantodea, que possuem hábitos alimentares predatórios (Tabela 3). As concentrações de HgT foram superiores às encontradas em estudos com organismos da mesma ordem, mas realizados em florestas temperadas dos Estados Unidos, com concentrações de HgT na faixa de 1 a 173 ng.g⁻¹ (Rimmer et al., 2010) e 44,7 \pm 10,0 ng.g⁻¹ (Wyman, Rodenhouse e Bank, 2011). Assim como na planície de inundação do Médio Araguaia, esses estudos foram realizados em locais distantes de fontes ativas de contaminação por Hg.

Na planície de inundação do afluente do rio Shenandoah, na Virgínia, nos Estados Unidos, área semelhante ao nosso estudo, a concentração média de Hg na ordem Araneae foi de 1240 ng.g⁻¹ (Cristol et al., 2008), uma concentração maior do que a relatada aqui. Porém, conforme descrito no estudo, o rio recebeu durante anos uma carga de sulfato de mercúrio industrial (Cristol et al., 2008). É importante ressaltar que grande parte do HgT presente na ordem Araneae pode ser encontrada como MeHg, uma forma altamente biodisponível que pode promover a biomagnificação do Hg na cadeia alimentar, pois esses invertebrados são fonte de alimento para algumas espécies. de aves (Hernandez et al., 2022; Taylor e Crucible, 2015).

Outro ponto importante é que a transferência trófica entre ecossistemas adjacentes

pode levar à exportação de mercúrio aquático para habitats terrestres, como mostrado em um estudo em áreas ribeirinhas no Japão, onde os materiais orgânicos produzidos no canal do rio, na área ribeirinha e na área terrestre circundante foram misturados no nível trófico carnívoro de aranhas ribeirinhas (Akamatsu, Hideshige e Okino, 2004). Na planície de inundação do Rio Sul, nos Estados Unidos, o Hg depositado no solo durante as cheias passadas moveu-se progressivamente através da cadeia alimentar da planície de inundação para as aves predadoras (Newman et al., 2011). Assim, a concentração de HgT da ordem Araneae na planície de inundação do Médio Araguaia pode impactar níveis tróficos mais elevados e também pode ser influenciada pelo curso do rio, necessitando de mais estudos sobre a dinâmica do Hg no ambiente aquático desta região.

Além dos efeitos nos níveis tróficos adjacentes, a exposição desses organismos ao Hg causa danos toxicológicos nessas comunidades, questão que recentemente tem sido explorada com mais ênfase pelos pesquisadores devido à redução das comunidades de insetos observada nos últimos anos, causada principalmente pelo aumento da poluição química (Maillard et al., 2022; Hernández et al., 2022). Na ordem Orthoptera, os efeitos toxicológicos vão desde o prolongamento da fase ninfal até a mortalidade do inseto (Malakar et al., 2009), já na ordem Blattodea pode ter a mobilidade reduzida até o ponto da mortalidade (Piccoli et al., 2020). Assim, estudos focados no tamanho populacional, diversidade e toxicologia ainda precisam ser realizados na comunidade de organismos do solo na planície de inundação do Médio Araguaia, a fim de medir o provável impacto do Hg nessas populações.

O comportamento linear da relação do conteúdo de HgT entre organismos do solo e serapilheira demonstra como este compartimento influencia fortemente as concentrações de Hg na biota circundante. Isso ocorre porque a dinâmica do Hg neste compartimento desempenha um papel importante no processo biogeoquímico do Hg, atuando como a principal via para a deposição de Hg nos solos (Wang et al., 2016; Zhou, Wang e Zhang, 2018). Além disso, é no compartimento do solo onde se localiza a interface de decomposição da matéria orgânica, tornando-o um ambiente complexo. No solo, diferenças altamente específicas das espécies nos níveis de Hg são encontradas durante a decomposição, que depende dos tipos de serrapilheira, influenciando assim a emissão, retenção e sorção de Hg nos ambientes do solo (Pokharel e Obrist, 2011; Yang et al., 2022).

A matriz da biota do solo obteve maior coeficiente de correlação cofenética com o BAF baseado em serapilheira, o que demonstra que além dos hábitos alimentares dos organismos (Zhang et al., 2012), o ambiente circundante exerce grande influência no
acúmulo de Hg nas cadeias alimentares de invertebrados terrestres. De modo geral, nossos resultados indicam a formação de guildas tróficas nas unidades amostrais (Figura 7).

Sabe-se que os hábitos alimentares dos insetos que habitam o solo podem ser considerados um fator explicativo do acúmulo de Hg nos tecidos dos insetos. Um exemplo são os insetos generalistas, que podem ser expostos a grandes quantidades de Hg quando se alimentam de insetos emergentes (Yung et al., 2019). Porém, além dos hábitos alimentares desses insetos serem muito diversos, variando de acordo com o ambiente, o conhecimento sobre eles é limitado (Rodenhouse et al., 2019), principalmente em locais específicos como várzeas.

De acordo com a taxonomia dos organismos identificados neste estudo, os hábitos alimentares são diversos (Tabela 3). As formigas da subfamília Ponerinae, por exemplo, se alimentam de outros insetos predadores importantes (Borror, Triplehorn e Johnson, 1989), enquanto a subfamília Ecatatomminae são formigas predadoras generalistas diurnas que têm o hábito de coletar cadáveres de outros insetos e outros animais para alimento, com preferência por presas de médio a grande porte, incluindo outras espécies de Formicidae, e também outros insetos como Coleoptera, Lepidoptera, Diptera, Hemiptera e Orthoptera (Fowler et al., 1991; Delabie et al., 2007).

A ordem Coleoptera se alimenta de matéria vegetal e animal, podendo ser herbívoros, carnívoros ou detritívoros; outros se alimentam de mofo ou fungos, e alguns são parasitas (De Lima et al., 2010). Os Cerambycidae são essencialmente fitófagos, alimentando-se de partes verdes, flores, néctar, pólen, frutos maduros e cascas de diversas espécies de plantas (Mariononi et al., 2001). Tal família atende a alguns requisitos para um bioindicador ambiental eficiente, que se destaca pela monofilia do grupo e especificidade nas relações ambientais e comportamentais (Maia et al., 2003). Tenebrionidae faz parte do grupo dos detritívoros e Curculionidae dos herbívoros (Mariononi et al. 2001; De Lima et al., 2010).

Há então uma complexidade na cadeia alimentar desses organismos, portanto, inferimos que o BAF calculado com base na concentração de HgT é um forte indicador que pode projetar as guildas tróficas desses organismos, pois seu hábito varia de acordo com o ambiente e os recursos disponíveis. Além disso, nosso estudo mostrou que a serapilheira pode prever com precisão os níveis de HgT nos organismos do solo nas unidades amostrais estudadas.

5. Limitações e desafios da pesquisa

Observamos uma forte correlação linear significativa entre os níveis de HgT na serapilheira e HgT encontrados nos organismos do solo, o que, através do fator de bioacumulação (BAF), indicou a migração deste elemento para este compartimento biótico, consequentemente entrando na cadeia trófica destes organismos. Esta é uma descoberta importante para a comunidade científica na busca pelo cumprimento dos objetivos da Convenção de Minamata, pois é o primeiro estudo a investigar as concentrações de mercúrio na biota do solo na região do Médio Rio Araguaia. Porém, é importante destacar que a área amostral utilizada para coleta de serrapilheira e organismos foi pequena e pode não abranger toda a diversidade de organismos. Assim, esse achado constitui uma limitação do nosso estudo, mas não diminui a relevância dos achados, portanto o aumento da área amostral e da periodicidade de coleta são desafios a serem enfrentados em futuras pesquisas na região do Médio Rio Araguaia para consolidar as informações deste estudo.

6. Conclusões

As concentrações de mercúrio total (HgT) na serapilheira da várzea do Médio Rio Araguaia são maiores do que nos solos. Assim, como compartimento orgânico, a serrapilheira atua como um importante via de transporte de Hg do ar para a superfície. Além disso, encontramos uma relação negativa entre os teores de HgT dos solos e MOS e pH, o que indica redução de Hg no ambiente anaeróbio e possível formação de complexos com MOS, transformando-se em MeHg, aumentando assim a mobilidade do Hg para outros compartimentos, onde pode ser absorvido pelas plantas e retido nos organismos e/ou lixiviado para ambientes aquáticos.

Inferimos que o HgT pode ter se tornado mais disponível para a biota, uma vez que as concentrações médias de HgT nos organismos foram até 20 vezes maiores do que aquelas no solo e na serapilheira. Assim, considerando a bioacumulação de Hg nesses organismos, recomendamos que estudos focados no tamanho populacional, na diversidade e na toxicologia sejam realizados em organismos do solo na planície de inundação do Médio Rio Araguaia para medir o provável impacto do Hg nessas populações.

As concentrações de HgT encontradas na ordem Araneae podem ser uma importante rota de transporte de HgT para cadeias alimentares maiores, uma vez que estes organismos são fonte de alimento para algumas espécies de aves. Por outro lado, devido à

dinâmica característica das várzeas e aos hábitos alimentares, a concentração de HgT desses organismos pode ser influenciada pelo curso do rio, necessitando de estudos da dinâmica do Hg no ambiente aquático da região.

A matriz de organismos do solo resultou em maior correlação com o BAF baseado em serapilheira. A formação de guildas tróficas foi confirmada, portanto o BAF é um forte indicador do nível trófico nas unidades amostrais.

7. Referências

- Abeysinghe, K. S., Yang, X. D., Goodale, E., Anderson, C. W., Bishop, K., Cao, A., ... & Qiu, G. (2016). Total mercury and methylmercury concentrations over a gradient of contamination in earthworms living in rice paddy soil. Environmental toxicology and chemistry, 36(5), 1202-1210.
- Addinsoft, A. (2019). XLSTAT statistical and data analysis solution. Long Island, NY, USA.
- Akamatsu, F., Hideshige, T. O. D. A., & Okino, T. (2004). Food source of riparian spiders analyzed by using stable isotope ratios. *Ecological Research*, 19(6), 655-662.
- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., de Moraes Gonçalves, J. L., & Sparovek, G. (2013). Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711-728.
- Álvarez, C. R., Jiménez-Moreno, M., Bernardo, F. G., Martín-Doimeadios, R. R., & Nevado, J. B. (2018). Using species-specific enriched stable isotopes to study the effect of fresh mercury inputs in soil-earthworm systems. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 192-199.
- Amaro, C. S. O., Junior, D. R., da Silva, M. C. F., da Silva Lima, A. A., Santos, G. D. F. S., & Pinheiro, M. D. C. N. (2014). Concentração de mercúrio total (Hg-T) em peixes comercializados em diferentes períodos sazonais no Mercado do Ver-o-Peso, Belém, Estado do Pará, Brasil. *Revista Pan-Amazônica de Saúde*, 5(1), 8-8.
- Anderson, J. M., & Ingram, J. S. I. (Eds.). (1989). Tropical soil biology and fertility (p. 171). *Wallingford*: CAB international.
- Anderson, R. H., Farrar, D. B., & Zodrow, J. M. (2013). Terrestrial metals bioavailability: a comprehensive review and literature-derived decision rule for ecological risk assessment. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 19(6), 1488-1513.
- Araújo, P. R. M., Biondi, C. M., do Nascimento, C. W. A., da Silva, F. B. V., & Alvarez, A. M. (2019). Bioavailability and sequential extraction of mercury in soils and organisms of a mangrove contaminated by a chlor-alkali plant. *Ecotoxicology and environmental safety*, 183, 109469.

- Arruda, E. C., da Cunha, C. N., & Junk, W. J. (2023). Área Alagável do Rio Araguaia: Classificação dos Macrohabitat de uma Grande Área Úmida Savânica Tropical. Biodiversidade Brasileira, 13(2).
- Barnett, M. O., Harris, L. A., Turner, R. R., Stevenson, R. J., Henson, T. J., Melton, R. C., & Hoffman, D. P. (1997). Formation of mercuric sulfide in soil. *Environmental Science & Technology*, 31(11), 3037-3043.
- Bayer, M., & de Campos Zancopé, M. H. (2014). Ambientes sedimentares da planície aluvial do rio Araguaia. Revista Brasileira de Geomorfologia, 15(2).
- Borror, D. J., & Delong, D. M. (1969). *Introdução ao estudo dos insetos* (p. 653). Rio de Janeiro: USAID.
- Borror, D. J., Triplehorn, C. A., & Johnson, N. F. (1989). An introduction to the study of *insects* (No. Ed. 6). Saunders college publishing.
- Buch, A. C., Correia, M. E. F., Teixeira, D. C., & Silva-Filho, E. V. (2015). Characterization of soil fauna under the influence of mercury atmospheric deposisition in Atlantic Forest, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal Enviriomental Sciences*, 32, 217-227.
- Burkhard, L. P., Cook, P. M., & Lukasewycz, M. T. (2010). Direct application of biotasediment accumulation fators. *Environmental toxicology and chemistry*, 29(1), 230-236.
- Butt, A., Rehman, K., Khan, M. X., & Hesselberg, T. (2018). Bioaccumulation of cadmium, lead, and zinc in agriculture-based insect food chains. *Environmental monitoring and assessment*, 190(12), 698.
- Cardoso, P., Barton, P. S., Birkhofer, K., Chichorro, F., Deacon, C., Fartmann, T., ... & Samways, M. J. (2020). Scientists' warning to humanity on insect extinctions. *Biological conservation*, 242, 108426.
- Carvalho, G. S., Oliveira, J. R., Curi, N., Schulze, D. G., & Marques, J. J. (2019). Selenium and mercury in Brazilian Cerrado soils and their relationships with physical and chemical soil characteristics. *Chemosphere*, 218, 412-415.
- Chen, C., Huang, JH, Li, K., Osterwalder, S., Yang, C., Waldner, P., ... & Feng, X. (2023). Caracterização isotópica da troca atmosfera-folha de mercúrio e troca atmosferasolo em uma floresta de coníferas subalpinas suíça. Ciência e Tecnologia Ambiental , 57 (42), 15892-15903.
- Cortet, J., Gomot-De Vauflery, A., Poinsot-Balaguer, N., Gomot, L., Texier, C., & Cluzeau, D. (1999). The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *European Journal of Soil Biology*, 35(3), 115-134.
- Crespo-Lopez, M. E., Augusto-Oliveira, M., Lopes-Araújo, A., Santos-Sacramento, L., Takeda, P. Y., de Matos Macchi, B., ... & Arrifano, G. P. (2021). Mercury: What can we learn from the Amazon?. Environment International, 146, 106223.
- Cristol, D. A., Brasso, R. L., Condon, A. M., Fovargue, R. E., Friedman, S. L., Hallinger,

K. K., ... & White, A. E. (2008). The movement of aquatic mercury through terrestrial food webs. *Science*, 320(5874), 335-335.

- Da Silva, E., Nahmani, J., Lapied, E., Alphonse, V., Garnier-Zarli, E., & Bousserrhine, N. (2016). Toxicity of mercury to the earthworm Pontoscolex corethrurus in a tropical soil of French Guiana. *Applied Soil Ecology*, 104, 79-84.
- De Lima, R. L., Andreazze, R., de Almeida Andrade, H. T., & Pinheiro, M. P. G. (2010). Riqueza de famílias e hábitos alimentares em Coleoptera capturados na fazenda da EMPARN-Jiqui, Parnamirim/RN. *Entomo Brasilis*, 3(1), 11-15.
- De Melo, F. V., Brown, G. G., Constantino, R., Louzada, J. N., Luizão, F. J., de Morais, J. W., & Zanetti, R. (2009). A importância da meso e macrofauna do solo na fertilidade e como bioindicadores. *Embrapa Florestas-Artigo em periódico indexado* (ALICE).
- Delabie, J. H. C., Alves, H. S. R., França, V. C., Martins, P. T. A., & Nascimento, I. C. (2007). Biogeografia das formigas predadoras do gênero Ectatomma (Hymenoptera: Formicidae: Ectatomminae) no leste da Bahia e regiões vizinhas. *Agrotrópica*, 19, 13-20.
- Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos e análise de solo. Rio de Janeiro. *Centro Nacional de Pesquisa de Solos*. 212 p. 1997.
- Fernandes, I. O., Gomes, L. F., Monteiro, L. C., Dórea, J. G., & Bernardi, J. V. E. (2021). A scientometric analysis of research on world mercury (Hg) in soil (1991–2020). Water, Air, & Soil Pollution, 232(7), 254.
- Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G., & Nelson, D. C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an ironreducing bacterium. *Applied and environmental microbiology*, 72(1), 457-464.
- Fowler, H.G., et al. Ecologia nutricional de formigas. (1991). In: Panizzi, A. R.; Parra, J. R. P. ed., *Ecologia Nutriocional de insetos e suas aplicações no manejo de pragas*. São Paulo. Ed. Malone e CNPq. 141-233.
- Frohne, T., & Rinklebe, J. (2013). Biogeochemical fractions of mercury in soil profiles of two different floodplain ecosystems in Germany. Water, Air, & Soil Pollution, 224, 1-17.
- Frohne, T., Rinklebe, J., Langer, U., Du Laing, G., Mothes, S., & Wennrich, R. (2012). Biogeochemical fators affecting mercury methylation rate in two contaminated floodplain soils. Biogeosciences, 9(1), 493-507.
- Godé, L., E. Zefa, M. K. M. Costa & J. Chamorro-Rengifo. (2015). Gafanhotos, Grilos e Esperanças (Orthoptera) da Reserva Biológica de Pedra Talhada. In: Studer, A., L. Nusbaumer & R. Spichiger (Eds.). Biodiversidade da Reserva Biológica de Pedra Talhada (Alagoas, Pernambuco - Brasil). *Boissiera* 68: 251-265.
- Gomes, D. J. C., Nascimento, M. M. M., Pereira, F. M., Dias, G. F. M., Meireles, R. R., Souza, L. G. N., ... & Ribeiro, H. M. C. (2022). Flow variability in the Araguaia River Hydrographic Basin influenced by precipitation in extreme years and

deforestation. Brazilian Journal of Environmental Sciences (RBCIAMB), 57(3), 451-466.

- Graham, A. M., Aiken, G. R., & Gilmour, C. C. (2012). Dissolved organic matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions. Environmental science & technology, 46(5), 2715-2723.
- Gustin, M. S., Evers, D. C., Bank, M. S., Hammerschmidt, C. R., Pierce, A., Basu, N., ... & Selin, N. (2016). Importance of integration and implementation of emerging and future mercury research into the Minamata Convention.
- Hacon, S., Rochedo, E. R., Campos, R. R., & Lacerda, L. D. (1997). Mercury exposure through fish consumption in the urban area of Alta Floresta in the Amazon Basin. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3), 209-216.
- Hammerschmidt, C. R., Fitzgerald, W. F., Balcom, P. H., & Visscher, P. T. (2008). Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor. *Marine Chemistry*, 109(1-2), 165-182.
- He, C., Arizono, K., Ji, H., Yakushiji, Y., Zhang, D., Huang, K., & Ishibashi, Y. (2018). Comparison of mercury and methylmercury bioaccumulation in earthworms (Bimastus parvus) native to landfill-leachate-contaminated forest soil. *The Journal* of toxicological sciences, 43(7), 459-471.
- He, M., Tian, L., Braaten, H. F. V., Wu, Q., Luo, J., Cai, L. M., ... & Lin, Y. (2019). Mercury–Organic Matter Interactions in Soils and Sediments: Angel or Devil? *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 102(5), 621-627.
- Henriques, B., Rodrigues, S. M., Coelho, C., Cruz, N., Duarte, A. C., Römkens, P. F. A. M., & Pereira, E. (2013). Risks associated with the transfer of toxic organo-metallic mercury from soils into the terrestrial feed chain. Environment international, 59, 408-417.
- Hernández, C. A. R., Pérez, M. R. V., Razo-Soto, I., Martínez, F. D. B., & Yáñez, L. C. (2022). Mercury entomotoxicology. *Chemosphere*, 136965.
- Higueras, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., & Lorenzo, S. (2003). A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1), 95-104.
- Howie, M. G., Jackson, A. K., & Cristol, D. A. (2018). Spatial extent of mercury contamination in birds and their prey on the floodplain of a contaminated river. Science of the Total Environment, 630, 1446-1452.
- Inkotte, J., Bomfim, B., da Silva, S. C., Valadão, M. B. X., da Rosa, M. G., Viana, R. B., ... & Pereira, R. S. (2022). Linking soil biodiversity and ecosystem function in a Neotropical savanna. Applied Soil Ecology, 169, 104209.
- Ivanciuc, T., Ivanciuc, O., & Klein, D. J. (2006). Modeling the bioconcentration fators and bioaccumulation fators of polychlorinated biphenyls with posetic quantitative super-structure/activity relationships (QSSAR). *Molecular Diversity*, 10(2), 133-145.

- Jardim, W. F. (2014). Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais. Química Nova, 37, 1233-1235.
- Junk, W. J., Piedade, M. T. F., Lourival, R., Wittmann, F., Kandus, P., Lacerda, L. D., ... & Agostinho, A. A. (2014). Brazilian wetlands: their definition, delineation, and classification for research, sustainable management, and protection. Aquatic Conservation: marine and freshwater ecosystems, 24(1), 5-22.
- Kasper, D., Botaro, D., Palermo, E. F. A., & Malm, O. (2007). Mercúrio em peixes-fontes e contaminação. *Oecologia Brasiliensis*, 11(2), 228-239.
- Ker, J. C., Curi, N., Schaefer, C. E. G. R., & Vidal-Torrado, P. (2015). Pedologia: fundamentos.
- Khan, S. R., Singh, S. K., & Rastogi, N. (2017). Heavy metal accumulation and ecosystem engineering by two common mine site-nesting ant species: implications for pollution-level assessment and bioremediation of coal mine soil. *Environmental monitoring and assessment*, 189(4), 195.
- Kong, X., Zhou, Z., & Jiao, L. (2021). Hotspots of land-use change in global biodiversity hotspots. Resources, Conservation and Recycling, 174, 105770.
- Landis, M. S., Lewis, C. W., Stevens, R. K., Keeler, G. J., Dvonch, J. T., & Tremblay, R. T. (2007). Ft. McHenry tunnel study: Source profiles and mercury emissions from diesel and gasoline powered vehicles. Atmospheric Environment, 41(38), 8711-8724.
- Latrubesse, E. M., & Stevaux, J. C. (2007). Características físico-bióticas e problemas ambientais associados à planície aluvial do rio Araguaia, Brasil Central. *Revista Geociências-UNG-Ser*, 5(1), 65-73.
- Latrubesse, E. M., Amsler, M. L., de Morais, R. P., & Aquino, S. (2009). The geomorphologic response of a large pristine alluvial river to tremendous deforestation in the South American tropics: The case of the Araguaia River. *Geomorphology*, 113(3-4), 239-252.
- Lin, Y., Larssen, T., Vogt, R. D., & Feng, X. (2010). Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province, China. *Applied Geochemistry*, 25(1), 60-68.
- Lino, A. S., Kasper, D., Guida, Y. S., Thomaz, J. R., & Malm, O. (2019). Total and methyl mercury distribution in water, sediment, plankton and fish along the Tapajós River basin in the Brazilian Amazon. Chemosphere, 235, 690-700
- Liu, P., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2019). Mercury complexation with dissolved organic matter released from thirty-six types of biochar. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 103, 175-180.
- Ma, M., Du, H., Wang, D., Sun, T., Sun, S., & Yang, G. (2017). The fate of mercury and its relationship with carbon, nitrogen and bacterial communities during litter decomposing in two subtropical forests. *Applied Geochemistry*, 86, 26-35.

- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Naidu, R., Andrews, S., & Megharaj, M. (2017). Mercury toxicity to terrestrial biota. *Ecological Indicators*, 74, 451-462.
- Maia, A. C., Iannuzzi, L., Nobre, C. E. B., & Albuquerque, C. M. (2003). Padrões locais de diversidade de Cerambycidae (Insecta, Coleoptera) em vegetação de caatinga. *Ecologia e conservação da caatinga*, 391-433.
- Maia, P. D., Maurice, L., Tessier, E., Amouroux, D., Cossa, D., Pérez, M., ... & Rhéault, I. (2009). Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes. Science of the total environment, 407(23), 6073-6084.
- Maillard, F., Pflender, S., Heckman, K. A., Chalot, M., & Kennedy, P. G. (2022). Fungal necromass presents a high potential for Mercury immobilization in soil. Chemosphere, 136994.
- Malakar, C., Ganguly, A., Sarkar, A., & Haldar, P. (2009). Effects of mercury on development of Oxya fuscovittata (Marschall)(Orthoptera: Acrididae). Journal of Orthoptera Research, 18(2), 159-164.
- Marinoni, R. C., Ganho, N. G., Monné, M. L., & Mermudes, J. R. M. (2001). Hábitos alimentares em Coleoptera. Ribeirão Preto, *Editora Holos*.
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., & Díez, S. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental research*, 154, 380-388.
- Martins, P. R., Sano, E. E., Martins, E. S., Vieira, L. C., Salemi, L. F., Vasconcelos, V., & Júnior, A. F. C. (2021). Terrain units, land use and land cover, and gross primary productivity of the largest fluvial basin in the Brazilian Amazonia/Cerrado ecotone: the Araguaia River basin. Applied Geography, 127, 102379.
- Marvin-DiPasquale, M., Windham-Myers, L., Agee, J. L., Kakouros, E., Kieu, L. H., Fleck, J. A., ... & Stricker, C. A. (2014). Methylmercury production in sediment from agricultural and non-agricultural wetlands in the Yolo Bypass, California, USA. Science of the Total Environment, 484, 288-299.
- Mason, R. P., Reinfelder, J. R., & Morel, F. M. M. (1996). Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Oceanographic Literature Review*, 2(43), 197.
- Melo, V. D. F., & Alleoni, L. R. F. (2019). QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO: Conceitos básicos e aplicações. Viçosa, MG.
- Miretzky, P., Bisinoti, M. C., Jardim, W. F., & Rocha, J. C. (2005). Fators affecting Hg (II) adsorption in soils from the Rio Negro basin (Amazon). Química Nova, 28, 438-443.
- Mittermeier, R. A., Turner, W. R., Larsen, F. W., Brooks, T. M., & Gascon, C. (2011). Global biodiversity conservation: the critical role of hotspots. In Biodiversity hotspots: distribution and protection of conservation priority areas (pp. 3-22). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Moço, M. K. D. S., Gama-Rodrigues, E. F. D., Gama-Rodrigues, A. C. D., & Correia, M.

E. F. (2005). Caracterização da fauna edáfica em diferentes coberturas vegetais na região norte fluminense. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29(4), 555-564.

- Monteiro, L. C., Vieira, L. C. G., Bernardi, J. V. E., Bastos, W. R., de Souza, J. P. R., do Nascimento Recktenvald, M. C. N., ... & de Souza, J. R. (2023b). Local and landscape fators influencing mercury distribution in water, bottom sediment, and biota from lakes of the Araguaia River floodplain, Central Brazil. Science of The Total Environment, 908, 168336.
- Monteiro, L. C., Vieira, L. C. G., Bernardi, J. V. E., de Castro Moraes, L., Rodrigues, Y. O. S., de Souza, J. P. R., ... & Dórea, J. G. (2023a). Ecological risk of mercury in bottom sediments and spatial correlation with land use in Neotropical savanna floodplain lakes, Araguaia River, Central Brazil. Environmental Research, 238, 117231.
- Moraes, L. C., Bernardi, J. V. E., de Souza, J. P. R., Portela, J. F., Vieira, L. C. G., Sousa Passos, C. J., ... & Dorea, J. G. (2023a). Sediment Mercury, Geomorphology and Land Use in the Middle Araguaia River Floodplain (Savanna Biome, Brazil). Soil Systems, 7(4), 97.
- Moraes, L. C., Bernardi, J. V. E., de Souza, J. P. R., Portela, J. F., Pereira, H. R., de Oliveira Barbosa, H., ... & Dórea, J. G. (2023b). Mercury Contamination as an Indicator of Fish Species' Trophic Position in the Middle Araguaia River, Brazil. Toxics, 11(11), 886.
- Myers, N., Mittermeier, R. A., Mittermeier, C. G., Da Fonseca, G. A., & Kent, J. (2000). Biodiversity hotspots for conservation priorities. Nature, 403(6772), 853-858.
- Newman, M. C., Xu, X., Condon, A., & Liang, L. (2011). Floodplain methylmercury biomagnification fator higher than that of the contiguous river (South River, Virginia USA). *Environmental Pollution*, 159(10), 2840-2844.
- Nogueira, A. D. A., & Souza, G. B. (2005). Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste.
- Osborne, C. E., Evers, D. C., Duron, M., Schoch, N., Yates, D., Buck, D., ... & Franklin, J. (2011). Mercury contamination within terrestrial ecosystems in New England and Mid-Atlantic states: profiles of soil, invertebrates, songbirds, and bats. *BioDiversity Research Institute*. BRI report, 9. 1-100.
- Palmieri, H. E., Nalini Jr, H. A., Leonel, L. V., Windmöller, C. C., Santos, R. C., & de Brito, W. (2006). Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Science of the Total Environment*, 368(1), 69-78.
- Pelicice, F. M., Agostinho, A. A., Akama, A., Andrade Filho, J. D., Azevedo-Santos, V. M., Barbosa, M. V. M., ... & Zuanon, J. (2021). Large-scale degradation of the Tocantins-Araguaia River basin. Environmental Management, 68, 445-452.
- Pestana, I. A., Bastos, W. R., Almeida, M. G., Mussy, M. H., & Souza, C. M. (2019). Methylmercury in environmental compartments of a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. *Chemosphere*, 215, 758-765.

- Piccoli, B. C., Alvim, J. C., Da Silva, F. D., Nogara, P. A., Olagoke, O. C., Aschner, M., ... & Rocha, J. B. (2020). High level of methylmercury exposure causes persisted toxicity in Nauphoeta cinerea. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(5), 4799-4813.
- Pokharel, A. K., & Obrist, D. (2011). Fate of mercury in tree litter during decomposition. Biogeosciences, 8(9), 2507-2521.
- Poot, A., Gillissen, F., & Koelmans, A. A. (2007). Effects of flow regime and flooding on heavy metal availability in sediment and soil of a dynamic river system. *Environmental Pollution*, 148(3), 779-787.
- Projeto MapBiomas (2021) Cicatrizes de fogo Coleção 1 do MapBiomas Fogo. Acesso em 04/11/2022 através do link: https://mapbiomas.org/estatisticas
- Raj, D., Chowdhury, A., & Maiti, S. K. (2017). Ecological risk assessment of mercury and other heavy metals in soils of coal mining area: A case study from the eastern part of a Jharia coal field, India. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 23(4), 767-787.
- Reis, A. T., Coelho, J. P., Rucandio, I., Davidson, C. M., Duarte, A. C., & Pereira, E. (2015). Thermo-desorption: a valid tool for mercury speciation in soils and sediments?. Geoderma, 237, 98-104.
- Richard, S., Arnoux, A., Cerdan, P., Reynouard, C., Horeau, V., & Vigouroux, R. (2002). Influence of the setting up of a man-made lake on mercury levels in the flesh of fish in a neotropical habitat: the s innamary river (French Guiana). *Rev. Écol.* (*Terre Vie*), 57, 59–76.
- Rieder, S. R., Brunner, I., Horvat, M., Jacobs, A., & Frey, B. (2011). Accumulation of mercury and methylmercury by mushrooms and earthworms from forest soils. *Environmental pollution*, 159(10), 2861-2869.
- Rimmer, C. C., Miller, E. K., McFarland, K. P., Taylor, R. J., & Faccio, S. D. (2010). Mercury bioaccumulation and trophic transfer in the terrestrial food web of a montane forest. *Ecotoxicology*, 19(4), 697-709.
- Risch, M. R., DeWild, J. F., Krabbenhoft, D. P., Kolka, R. K., & Zhang, L. (2012). Litterfall mercury dry deposition in the eastern USA. *Environmental Pollution*, 161, 284-290.
- Ritchie, J. D., & Perdue, E. M. (2003). Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. Geochimica et cosmochimica acta, 67(1), 85-96.
- Rodenhouse, N. L., Lowe, W. H., Gebauer, R. L., McFarland, K. P., & Bank, M. S. (2019). Mercury bioaccumulation in temperate forest food webs associated with headwater streams. *Science of the Total Environment*, 665, 1125-1134.
- Rodrigues, Y. O., Dórea, J. G., Landim, P. M. B., Bernardi, J. V. E., Monteiro, L. C., de Souza, J. P. R., ... & de Souza, J. R. (2022). Mercury spatiality and mobilization in roadside soils adjacent to a savanna ecological reserve. Environmental Research,

205, 112513.

- Seplan, Secretaria de Estado de Planejamento e Coordenação Geral, 2004. Zoneamento Socioeconômico Ecológico do Estado de Mato Grosso.Brasil, 2002. Available at: <http://www.seplan.mt.gov.br/-/3704951-zsee?ciclo=cv_gestao_inf>. Access at: 10 abr. 2020.
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., & Stroganov, A. (2004). Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Processing Technology*, 85(6-7), 473-485.
- Skyllberg, U., Xia, K., Bloom, P. R., Nater, E. A., & Bleam, W. F. (2000). Binding of mercury (II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. *Journal of environmental quality*, 29(3), 855-865.
- Száková, J., Burešová, A., Praus, L., García-Sánchez, M., Holečková, Z., Gabriel, J., ... & Tlustoš, P. (2016). The response of mercury (Hg) transformation in soil to sulfur compounds and sulfur-rich biowaste application. *Environmental Earth Sciences*, 75(7), 584.
- Taylor, C. E., & Cristol, D. A. (2015). Tissue mercury concentrations and survival of tree swallow embryos, nestlings and young adult females on a contaminated site. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95(4), 459-464.
- Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., & Teixeira, W. G. (2017). *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, Embrapa. 573p.
- Tomiyasu, T., Kodamatani, H., Imura, R., Matsuyama, A., Miyamoto, J., Akagi, H., ... & Horvat, M. (2017). The dynamics of mercury near Idrija mercury mine, Slovenia: horizontal and vertical distributions of total, methyl, and ethyl mercury concentrations in soils. *Chemosphere*, 184, 244-252.
- Tomiyasu, T., Matsuyama, A., Imura, R., Kodamatani, H., Miyamoto, J., Kono, Y., ... & Horvat, M. (2012). The distribution of total and methylmercury concentrations in soils near the Idrija mercury mine, Slovenia, and the dependence of the mercury concentrations on the chemical composition and organic carbon levels of the soil. *Environmental Earth Sciences*, 65(4), 1309-1322.
- Tsui, M. T., Liu, S., Brasso, R. L., Blum, J. D., Kwon, S. Y., Ulus, Y., ... & Finlay, J. C. (2019). Controls of methylmercury bioaccumulation in forest floor food webs. *Environmental science & technology*, 53(5), 2434-2440.
- Valente, C. R., & Latrubesse, E. M. (2012). Fluvial archive of peculiar avulsive fluvial patterns in the largest Quaternary intracratonic basin of tropical South America: the Bananal Basin, Central-Brazil. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 356, 62-74.
- Valente, C. R., Latrubesse, E. M., & Ferreira, L. G. (2013). Relationships among vegetation, geomorphology and hydrology in the Bananal Island tropical wetlands, Araguaia River basin, Central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 46, 150-160.

- Wang, X., Bao, Z., Lin, C. J., Yuan, W., & Feng, X. (2016). Assessment of global mercury deposition through litterfall. Environmental Science & Technology, 50(16), 8548-8557.
- Wantzen, K. M., Marchese, M. R., Marques, M. I., & Battirola, L. D. (2016). Invertebrates in neotropical floodplains. Invertebrates in freshwater wetlands: an international perspective on their ecology, 493-524.
- Weaver, R. W.; Angle, S.; Bottomley, P. (1994). Methods of Soil Analysis: Microbiological and Biochemical Properties. Soil Science Society of America. Part 2. p. 517-542.
- Windham-Myers, L., Marvin-DiPasquale, M., Kakouros, E., Agee, J. L., Kieu, L. H., Stricker, C. A., ... & Ackerman, J. T. (2014). Mercury cycling in agricultural and managed wetlands of California, USA: Seasonal influences of vegetation on mercury methylation, storage, and transport. *Science of the Total Environment*, 484, 308-318.
- Wyman, K. E., Rodenhouse, N. L., & Bank, M. S. (2011). Mercury bioaccumulation, speciation, and influence on web structure in orb-weaving spiders from a forested watershed. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(8), 1873-1878.
- Yung, L., Bertheau, C., Cazaux, D., Regier, N., Slaveykova, V. I., & Chalot, M. (2019). Insect life traits are key fators in mercury accumulation and transfer within the terrestrial food web. *Environmental science & technology*, 53(19), 11122-11132.
- Zhang, Z. S., Zheng, D. M., Wang, Q. C., & Lv, X. G. (2009). Bioaccumulation of total and methyl mercury in three earthworm species (Drawida sp., Allolobophora sp., and Limnodrilus sp.). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 83(6), 937.
- Zhang, Z., Song, X., Wang, Q., & Lu, X. (2012). Mercury bioaccumulation and prediction in terrestrial insects from soil in Huludao city, Northeast China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89(1), 107-112.
- Zhao, J. Y., Ye, Z. H., & Zhong, H. (2018). Rice root exudates affect microbial methylmercury production in paddy soils. Environmental pollution, 242, 1921-1929.
- Zhou, J., Wang, Z., & Zhang, X. (2018). Deposition and Fate of Mercury in Litterfall, Litter, and Soil in Coniferous and Broad-Leaved Forests. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123(8), 2590-2603.

Apêndice

Samples	Sampling points	Order	BAF	Class
35	P4	Coleoptera	2.55	
36	P9	Blattodea	3.48	
37	P9	Orthoptera	4.56	
38	Р9	Coleoptera	4.80	
39	P14	Coleoptera	4.80	
43	P10	Araneae	5.11	
44	P3	Coleoptera	5.16	
42	P314	Hymenoptera	5.21	
40	P314	Orthoptera	5.77	
41	P10	Coleoptera	5.83	
8	P415	Lepidopetera	5.84	
6	P5	Hemiptera	6.13	
7	P5	Hemiptera	6.70	
3	P1	Hymenoptera	7.19	
4	Р9	Hymenoptera	7.36	
5	P1	Orthoptera	7.50	
1	P1	Coleoptera	7.57	
2	P16	Hymnoptera	7.67	
14	P11	Coleoptera	7.83	
15	P2	Coleoptera	8.05	
16	P16	Hemiptera	8.37	
18	P2	Orthoptera	8.71	61
17	P2	Coleoptera	8.82	CI
19	P8	Hymenoptera	8.83	
13	P16	Coleoptera	9.07	
12	P16	Coleoptera	9.25	
9	P16	Coleoptera	9.54	
10	P16	Araneae	9.95	
11	P14	Mantodea	10.08	
34	P10	Lepidopetera	10.18	
32	P1	Hymenoptera	10.32	
33	P1	Orthoptera	10.65	
31	P15	Hymenoptera	10.78	
28	P3	Hymenoptera	11.01	
29	P5	Dermaptera	12.40	
30	P8	Blatodea	12.81	
27	P3	Orthoptera	13.29	
25	P5	Orthoptera	13.68	
26	P4	Hymenoptera	13.76	
22	P15	Coleoptera	14.28	
23	P13	Mantodea	14.59	
24	P3	Orthoptera	14.90	
20	Р5	Hymenoptera	15.48	
21	P2	Orthoptera	15.85	
55	P7	Araneae	19.05	
54	P13	Orthoptera	20.44	
51	P10	Hymenoptera	20.54	C3
52	P9	Opiliones	22.91	
53	P13	Hymenoptera	23.55	
45	P16	Orthoptera	26.27	
46	P2	Lepidopetera	28.84	
47	P13	Araneae	29.65	<u>C2</u>
50	P7	Coleoptera	29.90	C2
48	P7	Hymenoptera	31.20	
49	P10	Orthoptera	33.80	

Appendix A - Classification of organisms collected in the Middle Araguaia River floodplain, according to hierarchical grouping based on the BAF median.

CAPÍTULO 3

DINÂMICA DO MERCÚRIO NOS ORGANISMOS DO SOLO EM UMA RESERVA ECOLÓGICA DE SAVANA NO BRASIL

Resumo: A exploração intensiva dos recursos naturais tem aumentado a concentração de poluentes químicos na natureza. O mercúrio (Hg), embora seja encontrado naturalmente, também é liberado por atividades humanas, como mineração e combustão de combustíveis fósseis. Uma vez no ambiente, o Hg pode se transformar em formas altamente móveis e bioacumulativas, intensificando sua presença nos ecossistemas e causando diversos impactos ambientais. O presente estudo tem como objetivo analisar a distribuição de Hg nos compartimentos ambientais da Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE), buscando entender o comportamento desse elemento nos solos, serrapilheira e na biota do solo. Os resultados demonstraram concentrações de HgT significativamente superior na serapilheira $(51,7 \pm 5,6 \text{ ng.g}^{-1})$ em relação ao solo $(34,9 \pm 13,5 \text{ ng.g}^{-1})$ (t = 4,402, df = 7,p = 0,0032). Também foram identificadas uma grande diversidade de organismos na ESECAE, um total de 15 ordens. A média de HgT nas ordens identificadas foi maior em Isoptera $(458,11 \pm 357,9 \text{ ng.g}^{-1})$ seguida de Scorpiones $(457,48 \pm 264,06 \text{ ng.g}^{-1})$ e Araneae $(340,70 \pm 184,72 \text{ ng.g}^{-1})$ e menor na ordem Hemiptera $(141,45 \pm 138,58 \text{ ng.g}^{-1})$. O BAFsolo variou de 0,01 a 62,93 (6,09 \pm 8,22), já o BAFserr variou de 0,06 - 23,12 (3,39 \pm 3,60). Por fim concluirmos com o presente estudo que os teores de HgT na serapilheira foram muito maiores do que nos solos, e os teores de Hg nos solos aumentaram com o aumento da MOS. Os organismos do solo acumularam até 15 vezes mais Hg do que o solo e a serapilheira, e suas características, como hábito alimentar e taxonomia, influenciaram significativamente no acúmulo de Hg. Isso sugere a biomagnificação do Hg na cadeia alimentar dos organismos do solo da ESECAE.

Palavras-chave: Serrapilheira; fauna do solo; Hg em artrópodes; nível trófico.

Abstract: The intensive exploitation of natural resources has increased the concentration of chemical pollutants in nature. Mercury (Hg), although found naturally, is also released by human activities such as mining and combustion of fossil fuels. Once in the environment, Hg can transform into highly mobile and bioaccumulative forms, intensifying its presence in ecosystems and causing various environmental impacts. The present study aims to analyze the distribution of Hg in the environmental compartments of ESECAE, seeking to understand the behavior of this element in soils, litter and soil biota. The results demonstrated significantly higher HgT concentrations in litter $(51.7 \pm 5.6 \text{ ng}.\text{g}^{-1})$ compared to soil $(34.9 \pm 13.5 \text{ ng.g}^{-1})$ (t = 4.402, df = 7, p = 0.0032). A great diversity of organisms were also identified at the Águas Amendmentadas Ecological Station (ESECAE), a total of 15 orders. The average HgT in the identified orders was highest in Isoptera (458.11 \pm 357.9 ng.g^{-1}) followed by Scorpiones ($457.48 \pm 264.06 \text{ ng.g}^{-1}$) and Araneae (340.70 ± 184 .72 ng.g⁻¹) and lower in the order Hemiptera (141.45 \pm 138.58 ng.g⁻¹). The BAFsolo ranged from 0.01 to $62.93 (6.09 \pm 8.22)$, while the BAFserr ranged from $0.06 - 23.12 (3.39 \pm 3.60)$. Finally, we conclude from the present study that the THg levels in the litter were much higher than in the ESECAE soils, and the mercury levels in the soils increased with the increase in organic matter in the soil. Soil organisms accumulated up to 15 times more Hg than soil and litter, and their characteristics, such as dietary habit and taxonomy, significantly influenced Hg accumulation. This suggests the biomagnification of Hg in the food chain of ESECAE soil organisms.

Keywords: Litter; soil; Hg in arthropods; trophic level.

1. Introdução

A exploração e uso intensivo dos recursos naturais, têm agravado os problemas relacionados à concentração de poluentes químicos na natureza (Bayabil et al., 2022). O mercúrio (Hg) é um elemento químico, que apesar de ser encontrado de forma natural no ambiente, também pode ser liberado por atividades antrópicas, como atividades de mineração (carvão e ouro) e combustão de combustíveis fósseis (Xiao et al., 2022; Wang et al., 2021). Uma vez no ambiente o Hg pode se tornar um poluente, adquirindo formas químicas de alta mobilidade e alto poder bioacumulativo (metilmercúrio), intensificando assim sua concentração nos ecossistemas, causando impactos diversos em seus compartimentos (Sahakian et al., 2019; Charbonneau et al., 2022). Nesse contexto, a redução das emissões de Hg no ambiente tornou-se uma preocupação global que foi firmada na Convenção de Minamata, um tratado juridicamente vinculado que visa controlar a produção, uso e liberação de Hg no meio ambiente (Fernandes et al., 2021; Gustin et al., 2016).

O Hg circula no meio ambiente através de um complexo processo biogeoquímico que envolve vários compartimentos ambientais, assim, está presente na atmosfera, hidrosfera e pedosfera, podendo se acumular nos mesmos, especificamente nos sedimentos, no solo e sua biota (Al-Sulaiti et al., 2022; Wang et al., 2021). No solo, a dinâmica do Hg pode ocasionar potenciais riscos ecológicos e à saúde humana, de forma que o acúmulo de mercúrio nesse ambiente, afeta a comunidade de organismos edáficos, pois se bioacumula nos tecidos dos insetos terrestres (Borozan et al., 2021; Huang et al., 2021; Zhang et al., 2012). Como consequência, a diversidade desses organismos pode ser reduzida, principalmente em áreas contaminadas, devido à alta concentração que o Hg se encontra no ambiente (Anshary et al., 2018). Ademais, devido às diversas interações químicas que a matéria orgânica do solo (MOS) estabelece com o Hg, a biodisponibilidade desse elemento pode ser consideravelmente aumentada favorecendo o seu acúmulo e transferência nos níveis tróficos terrestres (He et al., 2018).

Entre os compartimentos ambientais em que o Hg circula, a vegetação desempenha um importante papel, pois é determinante nos fluxos de mercurio atmosférico (Hg⁰ e Hg²⁺), absorvendo esse elemento e o depositando nos solos, formando a serapilheira (Manceau et al., 2018; Zhou,Wang e Zhang, 2018). Esse compartimento orgânico possui uma relação estreita com os organismos do solo, que desempenham um papel fundamental na decomposição da serapilheira, na ciclagem de nutrientes, na dinâmica da água e na formação da estrutura do solo (Zagatto et al., 2019). Desse modo, o mercúrio participa do ciclo de vida desses organismos de forma que as características de vida dos mesmos, como o hábito alimentar, são fatores-chave no acúmulo e fluxos de mercúrio nas redes alimentares terrestres (Yung et al., 2019; Diouf et al., 2019).

O acúmulo de Hg nos tecidos dos organismos pode ser medido com base nos alimentos que esses consomem ou, no caso dos organismos do solo, no ambiente em que estão inseridos (Cortet et al., 1999; Roy et al., 2021). Pesquisas nessa área destacam a natureza complexa do acúmulo de mercúrio nos invertebrados do solo e os vários fatores que podem influenciar esse processo, incluindo condições ambientais e interações biológicas (Saxton et al., 2013; Tsui, 2019). Ademais, a concentração do Hg e sua transferência na cadeia trófica aquática já foi e continua sendo amplamente estudada (Moraes et al., 2023; Dórea et al., 2023; Kolipinski et al., 2020), já no ambiente terrestre, no microhabitat solo, as pesquisas sobre o acúmulo de Hg nos organismos edáficos ainda são incipientes. A defasagem de estudos se torna mais evidenciada em ambientes naturais com ausência de fontes diretas de contaminação, dados que contribuirão no levantamento de informações que visam compreender as interações dos fatores supracitados (Fernandes et al., 2021).

Nesse contexto, a escassez de estudos sobre a dinâmica do mercúrio em ambientes de estrutura ecológica biodiversa, como é o caso dos ambientes savânicos, têm impulsionado os pesquisadores a levantar dados sobre a concentração desse elemento nos diferentes compartimentos ambientais (Monteiro et al., 2023; Monteiro et al., 2021; Moraes et al., 2023). Estudos recentes têm apontado o impacto do uso do solo nas concentrações de mercúrio em reservas ecológicas, principalmente as que se encontram delimitadas dentro de grandes centros urbanos (Dórea et al., 2023; Rodrigues et al., 2022)

A Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE), está situada no Centro-Oeste brasileiro, e consiste em uma das mais importantes reservas naturais do Distrito Federal, onde ocorre o fenômeno único da união de duas grandes bacias hidrográficas da América Latina, a Platina e Tocantins/Araguaia (IBRAM). Tal unidade de conservação, se torna vulnerável às influências antrópicas que a cercam, por estar rodeada por paisagens urbanas e/ou agrícolas. Estudo recente feito na ESECAE, revelou que os solos adjacentes às estradas, apresentam teores de Hg mais elevados que os solos do interior da Estação, o que foi atribuído ao fluxo de veículos provenientes das estradas pavimentadas (Rodrigues et al., 2022). O deslocamento direto do Hg através do escoamento superficial das estradas, é potencialmente mais danoso para o ambiente do solo, do que a deposição atmosférica, porque o processo de hidrólise favorece ainda mais a adsorção do Hg⁺² pelos minerais coloidais (Zuo et al., 2013). Assim, compreender as relações fonte-receptor associadas às fontes de emissões, transformações e

ciclos de Hg em cada um dos compartimentos ambientais é importante para minimizar os riscos de poluição e exposição ao mercúrio (Wang et al., 2021).

Diante do exposto o presente estudo visa estudar a distribuição de mercúrio nos compartimentos ambientais, solo, serapilheira e organismos do solo da ESECAE, respondendo aos seguintes questionamentos: (i) Existem diferenças significativas nos teores de HgT entre os compartimentos solo e serapilheira? (ii) As características químicas do solo pH e matéria orgânica (MO) influenciam nos teores de HgT do solo? (iii) Qual o grau de acumulação de HgT nos organismos do solo com base no solo e serapilheira? (iv) É possível agrupar os organismos do solo com base nas concentrações de HgT utilizando a ordem e o hábito alimentar dos mesmos? (v) Existe variação espacial dos grupos formados pelos organismos do solo com base no fator de bioacumulação (BAF)? (vi) É Possível dizer que o mercúrio se biomagnifica na rede trófica dos organismos edáficos da área de estudo? Hipotetizamos que há diferenças significativas entre os teores de HgT dos solos e serapilheiras, bem como há influência das características químicas do solo estudadas na concentração de HgT. Acreditamos que os grupos de mesma ordem, hábito alimentar e habitat podem ser agrupados com base nos teores de HgT desses invertebrados. Por fim, consideramos que o hábito alimentar dos organismos e teores de HgT estabelecem alguma relação e podem agrupar esses organismos e que o mercúrio se biomagnifica nos níveis tróficos formados pelos invertebrados terrestres.

2. Metodologia

2.1. Área de estudo

A Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE) é uma reserva ecológica localizada no Cerrado brasileiro, na Região Administrativa de Planaltina, no Distrito Federal (15°31' a 15°36'S e 47°31' a 47°42'O 924 - 1177 m de altitude). Importante reserva ambiental urbana, a ESECAE abastece duas grandes bacias hidrográficas da América Latina (Platina e Tocantins/Araguaia), possuindo uma área de aproximadamente 10.500 hectares rodeada por paisagens urbanas e/ou agrícolas (Bagatini, 2006). A precipitação anual da reserva varia de 1.200 a 1.750 mm, com clima caracterizado por uma sazonalidade bem definida entre os invernos secos e verões chuvosos, classificados como Cwa, Cwb e Aw de acordo com a classificação de Köppen (Castro e Lima, 2020; Costa et al., 2015). Em relação aos solos, predominam os Latossolos, com ocorrências de Gleissolos, Neossolos e Cambissolos (Lacerda, 2008).

A Figura 1 mostra a extensa área da ESECAE, que dá origem aos córregos Vereda Grande, que drena em direção ao norte, para a bacia do rio Maranhão; e aos córregos Brejinho, Monteiro e Fumal que drenam para a bacia do rio São Bartolomeu (Lima et al., 2008). Os locais de amostragem foram restritos às matas de galeria, fitofisionomia florestal do Cerrado, que acompanha os córregos dos planaltos do Brasil Central (Ribeiro e Walter, 2021).



Figura 1 - Mapa de localização dos pontos amostrados na Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE)- DF.

2.2. Coleta das amostras

Os organismos do solo foram capturados durante sete dias do período entre maio e julho de 2021. Para tanto, utilizou-se armadilhas de queda do tipo *Pitfall*, para coleta dos organismos existentes entre a serapilheira e o solo (Weaver, 1994). As armadilhas ficaram em campo um total de 40 dias. Ainda foi utilizado o método adaptado TSBF (*Tropical Soil Biology and Fertility*) de Anderson e Ingram (1993), que consistiu na coleta manual dos organismos da serapilheira.

Cada ponto de amostragem compreendeu em uma área limitada a 100 m² (10 m x 10 m) com 10 armadilhas do tipo Pitfall em cada ponto, e os organismos coletados nessas armadilhas formaram a amostra composta desse ponto (Figura 1 e 2) As amostras dos organismos do solo foram separadas, e a taxonomia identificada segundo o manual de entomologia de Borror e Delong (1969), e posteriormente armazenadas e congeladas até o

processo de liofilização.

Os organismos foram separados, contabilizados, liofilizados, medidos e macerados com auxílio de cadinho e pistilo de ágata (Figura 2). As amostras de cada ponto foram compostas de quantidade *n* de indivíduos da mesma classificação taxonômica. Os indivíduos foram quantificados e medidos.com paquímetro digital, considerando o espaço existente do ápice da cabeça até a extremidade posterior do abdome (não foram consideradas pernas/antenas). O tamanho médio (em mm) dos organismos foi obtido com a medição de no mínimo três indivíduos por amostra, exceto as que apresentaram n<3, nesse caso, a medição foi feita em todos os indivíduos. Após maceradas em pistilo de ágata, as amostras foram pesadas e inseridas no equipamento, tal processo foi realizado em triplicata para cada amostra. O diagrama a seguir detalha como se deu o processamento das amostras de cada ponto (Figura 2).



Figura 2 - Diagrama de processamento das amostras por ponto de amostragem.

As amostras de serapilheira e de solo foram colocadas em estufa e secas a uma temperatura de 65 °C. Em seguida a serapilheira foi moída e acondicionada em recipientes de vidro, já o solo foi peneirado em malhas de 2 mm para uma uniformização do tamanho de grânulos.

2.3. Determinação de Hg

A determinação de mercúrio total (HgT) foi realizada por espectroscopia de

absorção atômica utilizando o equipamento RA-915+ Lumex® no Laboratório de Química Analítica e Ambiental no Instituto de Química da Universidade de Brasília. As amostras sólidas foram pesadas em balança de precisão e introduzidas em barcas de quartzo diretamente no equipamento acoplado a uma câmara de pirólise (Pyro-915) para decomposição da matriz e atomização do mercúrio (Sholupov et al., 2004).

A quantificação foi feita pelo método de calibração externa, com faixa linear de 1 a 80 ng de HgT para análises de solos e serapilheira, e de 0 a 19 ng para os artrópodes do solo. As curvas analíticas foram preparadas por meio da diluição de solução padrão de Hg 1000 mg L⁻¹ em HNO₃ 10 % Fluka® (para amostras de solo e serrapilheira) ou pesagem de massas diferentes de material de referência certificado (MRC) PACS-3 (para amostras de artrópodes). Utilizou-se água Nanopure® (resistividade = $18,0 \pm 0,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$) para medida do branco, e a exatidão das medidas foi avaliada determinando as concentrações de HgT no material de referência interno PMXD (peixe do Rio Madeira, Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da UNIR) e nos materiais de referência certificados NIST 1515 (*apple leaves*), BCR 463 (*tuna fish*) e NIST 2711a (*Montana II soil*). Os valores de recuperação ficaram entre 81% a 103%. O limite de detecção de todas as sessões analíticas foi calculado a partir do desvio padrão das medidas do branco e ficou entre 0,21 ng a 0,36 ng para a análise de solos e serapilheira, e 0,06 ng a 0,34 ng para a análise de artrópodes.

2.4. Análise da matéria orgânica e pH

Os teores de matéria orgânica do solo (MOS) foram determinados por meio dos teores de C-org multiplicados pelo fator 1,724 (Teixeira et al., 2017). O teor de C-org foi determinado via oxidação com dicromato (0,167 mol L-1 de K2Cr2O7) em meio ácido (Walkley e Black), utilizando uma fonte externa de calor para maximizar a oxidação (Yeomans e Bremner, 1988). O pH foi quantificado em solução solo:água destilada, na proporção 1:2,5, por meio de potenciômetro com eletrodo combinado de vidro (Teixeira et al., 2017).

2.5. Cálculo do BAF

O fator de bioacumulação (BAF) foi calculado de acordo com a Equação 1, conforme a fórmula proposta por Cortet et al. (1999).

$$BAF = C_{animal}/C_{enviriomental or food}$$
 (Equação 1)

Onde, C_{animal} é a concentração de HgT no animal em ppm do peso seco; C_{enviriomental or food} é a concentração de HgT na serapilheira ou no solo (peso seco). Quanto maior o valor de

BAF, maior o nível de bioacumulação do elemento, sendo que valores de BAF maiores que 1 indicam transferência na rede trófica. Para análise do potencial de acúmulo dos organismos nos compartimentos, os resultados do BAF foram interpretados conforme Roy et al. (2021), em que: BAF < 1 indica valores insignificantes de bioacumulação; $1 \le BAF$ ≤ 2 indica a microconcentração de Hg nos organismos; e BAF > 2 indica a macroconcentração.

2.6. Análise estatística

Os dados foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk (n < 50) ou Kolmogorov-Smirnov (n > 50). A diferença nas concentrações de HgT entre os compartimentos solo e serapilheira apresentaram distribuição normal, portanto, foi avaliada pelo teste t pareado. Nós utilizamos regressões lineares simples para avaliar a influência do teor de matéria orgânica e do pH nas concentrações de HgT no solo. Os resíduos dos modelos de regressão lineares foram avaliados quanto à autocorrelação (Durbin-Watson), normalidade (Shapiro-Wilk) e heterocedasticidade (Breusch-Pagan).

Nós utilizamos algoritmos de classificação em árvore (*tree*) e análises discriminantes para avaliar os padrões de distribuição do HgT entre os organismos de diferentes ordens e hábitos alimentares. A classificação em árvore foi utilizada para agrupar as ordens e hábitos alimentares (classes descritivas) de acordo com as concentrações de HgT nos organismos (variável dependente). A classificação foi realizada com o algoritmo de detecção automática de interação baseado em qui-quadrado (CHAID), baseado no teste qui-quadrado de Pearson. Os resultados das classificações em árvore fornecem o número e a frequência de observações em cada grupo (faixa de concentração de HgT), a proporção de observações correspondentes à classe predominante da variável dependente (pureza) e o número de observações de cada classe descritiva. Adicionalmente, a matriz de confusão apresenta a reclassificação das observações de acordo com a variável dependente, indicando quais classes descritivas apresentaram melhor classificação entre os grupos.

A análise discriminante foi utilizada para separar os organismos por ordem, hábito alimentar ou unidades amostrais de acordo com um conjunto de três descritores quantitativos: concentrações de HgT nos organismos, tamanho médio dos organismos (Hm) e o BAF calculado com as concentrações de HgT na serapilheira. A diferença do conjunto de preditores entre as classes descritivas pré-definidas (ordem, hábito alimentar ou unidade amostral) foi avaliada através do teste Lambda de Wilk. A matriz de distância de Fisher entre os centróides de cada grupos foi calculada a partir da distância de Mahalanobis, possibilitando avaliar a significância da diferença do conjunto de descritores de par a par entre as classes descritivas. O nível de significância adotado para todas as análises foi de p < 0.05. As análises foram realizadas no software XLSTAT Premium (Addinsoft, Paris, França) e a distribuição dos organismos macro e microacumuladores foi representada por meio de gráficos simples feitos no *software* Prism 10.8 (GraphPad Software, San Diego, EUA).

3. Resultados

3.1. Solo e serapilheira

As concentrações de HgT foram significativamente superiores na serapilheira $(51,7 \pm 5,6 \text{ ng.g}^{-1})$ em relação ao solo $(34,9 \pm 13,5 \text{ ng.g}^{-1})$ (t = 4,402, df = 7, p = 0,0032).



conforme Figura 3.



As concentrações de HgT no solo são influenciadas positivamente pelo teor de MO ($R^2 = 0,455$, b = 0,537, p = 0,039; Figura 4). A relação entre HgT e pH do solo não foi significativa.



Figura 4 - Regressão das concentrações de HgT no solo com os teores de Matéria orgânica (MO).

3.2. Organismos do solo

Uma grande diversidade de organismos foi identificada na Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE), um total de 15 ordens. A classificação taxonômica chegou ao nível de subfamília na ordem Hymenoptera, e em um grupo de organismos foi identificada apenas a classe (Myriapoda). Conforme a Tabela 1, o hábito alimentar dos organismos foi bem diversificado e as informações acerca dos mesmos, bem como suas funções nos ecossistemas, foram coletadas na literatura (Anexo 1).

A ordem Hymenoptera apresentou um total de três famílias, das quais a Formicidae se destacou com seis subfamílias identificadas. Também foi a ordem de maior frequência nas coletas, presente em 136 das 493 amostras analisadas. Por outro lado, a ordem Mantodea (182,86 ng.g⁻¹); famílias Hydrophilidae (168,46 ng.g⁻¹), Fulgoridae (29,22 ng.g⁻¹); e subfamílias Dolichoderinae (330,25 ng.g⁻¹) e Pseudomyrmicinae (50,42 ng.g⁻¹) só apresentaram uma amostra cada.

As concentrações de HgT presentes nos táxons identificados obtiveram grande variação, chegando a alcançar desvio padrão maior que a média, como observado na ordem Oplliones (165,48 \pm 232,36 ng.g⁻¹); subordem Brachycera (344,70 \pm 390,36 ng.g⁻¹); famílias, Cydnidae (84,89 \pm 97,40 ng.g⁻¹), Vespidae (590,14 \pm 692,45 ng.g⁻¹), Pompilidae (161,70 \pm 176,90 ng.g⁻¹), Gryllidae (144,78 \pm 179,76 ng.g⁻¹); e subfamília Formicinae (120,06 \pm 123,90 ng.g⁻¹) (Tabela 1). A média de HgT nas ordens identificadas foi maior em Isoptera (458,11 \pm 357,9 ng.g⁻¹) seguida de Scorpiones (457,48 \pm 264,06 ng.g⁻¹).

Classe	Ordem	Subordem ¹ / Família / Subfamília ²	${}^{5}\text{HgT}(\text{ng.g}^{-1})$	Nome comum	Hábito alimentar ⁴	Função no ecossistema4
Arachnida	⁽⁴⁶⁾ Araneae		340,70 ± 184,16	Aranha	predadores	efeito regulador na comunidade edáfica; fragmentação da matéria orgânica e indicador da qualidade do solo
	⁽³⁾ Scorpiones	-	457,48 ± 264,06	Escorpião		
	⁽¹⁸⁾ Oplliones		165,48 ± 232,36	Oplião (aranha noturna)	onívoros	
	(36) Blattodea	-	$183,13 \pm 146,92$	Barata	onívoros	
	⁽⁹²⁾ Coleoptera	(23) Carabidae	88,35 ± 79,67	Besouro	predadores ou fitófago	fragmentação da matéria orgânica
		⁽³⁾ Cerambycidae	$18,89 \pm 14,34$		fitofagos	
		(10) Chrysomelidae	$79,53 \pm 75,00$			
		⁽³⁾ Curculionidae	$68,44 \pm 61,86$			
Insecta		⁽³⁾ Meloidae	45,97 ± 19,81 168,46		fitófagos, predadores ou necrófagos	
		⁽²⁾ Nitidulidae	$48,18 \pm 28,94$	generalistas]
		⁽¹⁹⁾ Scarabaeidae	303,96 ± 115,61		necrógafos	
		⁽²⁸⁾ Staphylinidae	$182,75 \pm 136,78$		predadores	
	⁽¹⁴⁾ Dermaptera	-	212,86 ±	Tesourinha	saprófagos ou	

 Tabela 1 - Identificação e concentração média de HgT dos organismos do solo encontrados na Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE)

				187,53		predadores	
	⁽²⁶⁾ Diptera	⁽²⁶⁾ Brachycera ¹		344,70 ± 390,36	Mosca	predadores ou generalistas	efeito regulador na comunidade de insetos fitófagos
	⁽⁵⁷⁾ Hemiptera	⁽³⁾ Coreidae		$102,\!68 \pm 65,\!65$			fragmentação da matéria orgânica
		⁽³⁾ Cicadidae		$76,13 \pm 14,48$	Cigarras e percevejos	fitófagos	
		⁽²⁹⁾ Cydnidae		$84,\!89\pm97,\!40$			
		⁽¹⁾ Fulgoridae		29,22			
		⁽²⁾ Gelastocoridae		410,14 ± 320,45		nun de de nue	
	⁽¹³⁶⁾ Hymenoptera	⁽¹⁹⁾ Reduviidae		$243,27 \pm 156,88$		predadores	
			⁽²⁾ Ectatomminae ²	113,60 ± 7,08		predadores generalistas	
		⁾ Hymenoptera (129) Formicidae	⁽¹⁾ Dolichoderinae ²	330,25	- Formigas	onívoros	estrutura do solo e transporte de matéria orgânica da superfície para camadas mais profundas no solo
			⁽³⁷⁾ Formicinae ²	120,06 ± 123.99			
			⁽⁴⁶⁾ Ponerinae Odontomachus ²	91,32 ± 78,05		predadores	
			⁽⁴²⁾ Myrmicinae/ Myrmicinae Atta ²	$84,\!82\pm83,\!82$		frugívoros ou onívoros	
			⁽¹⁾ Pseudomyrmicinae 2	50,42			
			Vespidae	590,14 ± 692,45	Vesnas	predadores generalistas	
		⁽⁴⁾ Pompilidae		$161,70 \pm 176,90$	vespas	parasitóides de aranhas	
	(7) Isoptera	(7) Isoptera(7) Termitídae4) Lepidoptera-(1) Mantodea-39) Orthoptera(39) GryllidaePhasmatodea-		458,11 ± 357,91	Cupim	xilófagos	estrutura do solo
	⁽⁴⁾ Lepidoptera			212,80 ± 343,75	Mariposa	fitófagos sugadores	
	(1) Mantodea			182,86	Louva-Deus	predadores	fragmentação dos
	⁽³⁹⁾ Orthoptera			144,78 ± 179,76	Grilo	onívoros	vegetais e matéria orgânica
	⁽²⁾ Phasmatodea			480,14 ± 312,65	Bicho-pau	fitófagos	
⁽⁷⁾ Myriapoda	-			$300,36 \pm$	Piolho-de-cobra	detritívoros	fragmentação da matéria

		143,89	ou lacraia		orgânica e efeito
					regulador na comunidade
					edáfica
Malacostraca	⁽⁴⁾ Isopoda -	177,17 ± 94,05	Tatuzinho de jardim	saprófagos e coprófagos	fragmentação da matéria orgânica e estrutura do solo

¹ Classificação de subordem
² Classificação de subfamília
³ Todos os organismos desta subfamília são do Gênero
⁴ Conforme descrito pelos autores do Anexo 2.

5 Desvio padrão elevado já são esperados nesse tipo de material biológico (Tian et al., 2024).
* Os números subscritos apresentados ao lado esquerdo representam a quantidade de amostras do referente grupo de organismos

Para as análises estatísticas não foram consideradas as ordens/famílias/subfamílias que apresentaram apenas uma ocorrência (Hydrophilidae, Dolichoderinae, Pseudomyrmicinae e Mantodea) bem como, ordens/famílias de hábitos alimentares muito generalistas associado ao potencial de locomoção quando comparados com outras ordens, como Diptera (subordem Brachycera) e Pompilidae ou com valores de HgT muito extremos, como Vespidae (590,14 \pm 692,45 de HgT). Dessa forma, o número total de amostras incluídas nas análises estatísticas discriminantes e de agrupamento foi de 443.

O BAFsolo variou de 0,01 a 62,93 (6,09 ± 8,22), já o BAFserr variou de 0,06 - 23,12 (3,39 ± 3,60). Do total de amostras de organismos do solo analisadas, 83,75% apresentaram BAF \geq 1. Dessas, todos os organismos apresentaram grau de acumulação com base no solo (BAFsolo) e 91,4% com base na serrapilheira (BAFserr). 80,38 % dos organismos com BAFsolo \geq 1 são macroacumuladores (BAFsolo \geq 2), enquanto na serrapilheira os macroacumuladores (BAFserr \geq 2) foram 68,53% do total de amostras com organismos acumuladores com base nesse compartimento.

A ordens apresentaram padrão semelhante de distribuição em relação ao BAF, ainda assim, a família Formicidae foi majoritariamente macroacumuladora em relação ao BAFsolo (71,57% das amostras BAFsolo ≥ 2) quando comparado ao BAFserr (50,59% das amostras BAFsolo ≥ 2). Já a ordem Araneae foi majoritariamente macroacumuladora nos dois compartimentos estudados (100% de amostras BAFsolo ≥ 2 e 95,45% de amostras BAFserr \geq 2). A Figura N e H mostram os resultados do BAF calculado com base nas concentrações de HgT no solo e na serapilheira. Figura 5 e 6 mostram os resultados do BAF calculado com base nas concentrações de HgT no solo e na serapilheira.



Figura 5 - Resultado do BAF calculado com base nas concentrações de HgT no solo (a) e indicação dos valores de BAF entre 1 e 2 nas linhas tracejadas (b)



Figura 6 - Resultado do BAF calculado com base nas concentrações de HgT na serapilheira (a) e indicação dos valores de BAF entre 1 e 2 nas linhas tracejadas (b)

A concentração de HgT nas amostras dos organismos variou entre 0,10 a 970,70 ng.g⁻¹, com média de 170,37 \pm 172,23 ng.g⁻¹ de HgT, de forma que a ordem Formicidae ocorreu com maior frequência no total de amostras analisadas (26,12%; p <0,0001). Dentro do agrupamento formado pelas ordens e dentro da amplitude amostral de 970,60 ng.g⁻¹ de HgT, os organismos formaram três grupos: G1 = menor ou igual a 82,01 ng.g⁻¹; G2 = maior que 82,01 ng.g⁻¹ e menor ou igual a 192,62 ng.g⁻¹ e G3 = maior que 192,62 ng.g⁻¹. Dentre esses grupos a ordem Formicidae foi a mais frequente em dois deles (G1 = 42,4 %; Grupo 2 = 29,3%) seguido da ordem Araneae (G3 = 25,6%). A Figura 7 mostra a distância dos grupos de organismos de mesma ordem, bem como a contribuição total dos grupos considerando as 443 amostras analisadas.



Figura 7 - Frequência de organismos no solo com base nas ordens e na concentração de HgT na Estação Ecológica de Águas Emendadas, Brazil

Complementando a análise de agrupamento, a análise discriminante revela que pelo menos um grupo de organismos do solo de mesma ordem diferiram entre si, em relação à concentração de HgT, BAF_{serr} e tamanho médio (H_m) (p < 0,0001). Os eixos (F1 e F2) formados com base em tais preditores, explicaram 98,76% da discriminação desses grupos. Conforme Figura 8, Araneae, Isoptera, Scorpiones, Lepidoptera e Myriapoda foram as ordens que mais se diferiram das demais (p < 0,05).



Figura 8 - Distribuição das ordens de organismos do solo da ESECAE em relação ao tamanho médio, BAF_{serr} e concentração de HgT.

O agrupamento formado pelo hábito alimentar dos artrópodes do solo dentro da amplitude amostral de 970,60 ng.g⁻¹ de HgT formaram quatro grupos (Figura 9): GA = menor ou igual a 43,50 ng.g⁻¹; GB = maior que 43,50 ng.g⁻¹ e menor ou igual a 112,92 ng.g⁻¹; GC = maior que 112,92 ng.g⁻¹ e menor ou igual a 273,81 ng.g⁻¹ e GD = maior que 273,81 ng.g⁻¹. Dentre esses grupos, o hábito predatório foi o mais frequente em dois deles (GC = 38,1 %; GD = 45,5%).



Figura 9 - Agrupamento e frequência dos organismos do solo com base no hábito alimentar e na concentração de HgT na Estação Ecológica de Águas Emendadas, Brazil.

Pelo menos um grupo de organismos do solo de mesmo hábito diferiram entre si, em relação à concentração de HgT, BAF_{serr} e tamanho médio (H_m) (p < 0,0001). Os eixos (F1 e F2) formados com base em tais preditores, explicaram 96,69% da discriminação desses grupos. Conforme Figura 10, os organismos de hábito xilófagos, sugadores, necrófagos, detritívoros e parasitóides foram os que mais diferiram dos demais (p <0,05). xilofágos e sugadores apesar de diferirem dis demais grupos, são semelhantes entre si (p >0,05).



Figura 10 - Distribuição do hábito alimentar dos grupos de organismos do solo da ESECAE em relação ao tamanho médio, BAF_{serr} e concentração de HgT.

Os grupos de mesma unidade amostral também apresentaram distinção entre si em relação à concentração de HgT, BAF_{serr} e tamanho médio (H_m) (p < 0,0001). Conforme a Figura 11, os eixos (F1 e F2) formados explicaram 99,24% da discriminação desses grupos. As unidades amostrais B1, B2 e V2 foram as que mais se diferiram das demais (p <0,05).



Figura 11 - Distribuição do hábito alimentar dos grupos de organismos do solo da ESECAE em relação ao tamanho médio, BAF_{serr} e concentração de HgT.

4. Discussão

4.1. Solo e Serapilheira

Nossos resultados indicaram que as concentrações de HgT foram significativamente superiores na serapilheira em relação ao solo (Figura 3). Padrões inversos foram determinados em estudos conduzidos na Mata Atlântica (Lima et al., 2017) e na Amazônia (Richter et al., 2023), com concentrações superiores no solo. No entanto, um estudo conduzido em ecossistemas florestais da Mata Atlântica, no Rio de Janeiro, demonstrou concentrações significativamente superiores na serapilheira em uma unidade de conservação urbana impactada por emissões industriais (Buch et al., 2015). O mesmo padrão foi observado em uma planície de inundação do bioma Cerrado impactada por incêndios florestais em larga escala (Fernandes et al., 2024). Portanto, a diferença nas concentrações de HgT entre a serapilheira e o solo pode ser justificada pelas potenciais fontes de Hg em seu entorno e pelas características das unidades amostrais.

Apesar de não haver fontes pontuais de Hg em nossa área de estudo, como mineração de ouro e indústrias, o intenso tráfego de automóveis foi identificado uma fonte difusa de Hg na ESECAE, com potencial de dispersão de até 1 km em direção ao centro da reserva (Rodrigues et al., 2022). Nesse sentido, a queima de combustíveis fósseis e a deposição da poeira das rodovias podem representar a principal fonte de elementos

químicos potencialmente tóxicos, incluindo o Hg, para a vegetação de áreas com tráfego intenso de automóveis (Anwar et al., 2020; Pan et al., 2023). O Hg0 e o Hg ligado ao material particulado é absorvido pelos estômatos ou retido no tecido foliar (Rea et al., 2002; Ericksen et al., 2003), de modo que a queda da serapilheira (deposição úmida) é a principal fonte de Hg para o solo (Wang et al., 2019).

Nossas unidades amostrais estão situadas em Matas de Galeria, uma fitofisionomia típica do Cerrado caracterizada por formações florestais densas que cobrem os cursos d'água (Figura 1). Assim, as copas das árvores atuam na interface entre a atmosfera e os ecossistemas terrestres, limitando a deposição atmosférica direta no solo superficial. Diferente das outras fitofisionomias típicas do Cerrado, as Matas de Galeria não apresentam caducifólia durante a estação seca (Ribeiro e Walter, 1998), resultando na exposição das folhas à deposição atmosférica por períodos prolongados. Além disso, o dossel fechado evita a exposição da serapilheira à radiação solar e à chuva, reduzindo as perdas de Hg através dos processos de fotorredução e lixiviação (Richter et al., 2023).

Os resultados da regressão linear indicaram a relação positiva entre as concentrações de HgT no solo e o conteúdo de matéria orgânica (Figura 4). Esse fenômeno ocorre principalmente devido à afinidade do Hg com os grupos funcionais do enxofre que compõem a matéria orgânica do solo, como tiol e dissulfeto, resultando na sorção e oxidação do Hg0 em Hg²⁺ (Gu et al., 2011). Os detritos vegetais e a biomassa de fungos e bactérias são os principais compostos da matéria orgânica do solo (Kögel-Knabner, 2002; Angst et al. 2021; Prescott e Vesterdal 2021). Nesse sentido, a necromassa de fungos, que representa até 40% da matéria orgânica (Angst et al. 2021), pode favorecer a imobilização do Hg no solo (Maillard et al., 2023). Além disso, o acúmulo de Hg na serapilheira também pode implicar na sua transferência para o solo durante o processo de decomposição (Zhou et al., 2018). Portanto, o conteúdo de matéria orgânica é um importante preditor das concentrações de Hg no solo da nossa área de estudo.

4.2. Organismos do solo

As concentrações de HgT nas amostras de organismos do solo na ESECAE variaram entre 0,095 ng.g⁻¹ a 970,70 ng.g⁻¹, uma amplitude 15 vezes maior que a encontrada nos teores de HgT nos solos (15,42 a 54,44 ng.g⁻¹) e na serapilheira (41,99 a 58,42 ng.g⁻¹) (Figura 3, Tabela 1). Corroborando com estudos já realizados em ambientes de savana na bacia do médio rio Araguaia, no Brazil, onde a média de HgT apresentou valores até 20 vezes maiores que as concentrações encontradas no solo e serapilheira

(Fernandes et al., 2024).

Em nosso estudo, as ordens Isoptera (composta pela família Termitidae, 458,11 \pm 357,91 ng.g⁻¹), Scorpiones (457,48 \pm 264,06 ng.g⁻¹) e Araneae (340,70 \pm 184,16 ng.g⁻¹) apresentaram a média das maiores concentrações de HgT. Tal fator pode estar associado não só ao hábito predatório desses grupos, no caso das aranhas e escorpiões (Melo et al., 2009), mas também a forte interação desses com o ambiente, como os cupins (Termitidae, Tabela 1). Esses últimos possuem alta interação com o solo, onde vivem e constroem seus ninhos e portanto ficam mais expostos às espécies de Hg desse compartimento (Diouf et al, 2019).

As características da vida dos artrópodes do solo, são fatores-chave no acúmulo e fluxos de mercúrio nas redes alimentares terrestres (Yung et al., 2019). Assim, os organismos herbívoros ou fitófagos, que se alimentam de folhas vivas ou mortas além de frutos, flores ou até de madeira (Brown et al., 2001) são os produtores primários nesse contexto ecológico, podendo ser fonte de Hg para teia alimentar terrestre do ambiente edáfico. O padrão de bioacumulação foi semelhante no solo e serapilheira (Figura 5 e 6), embora os invertebrados bioacumuladores de HgT pelo solo (100% dos acumuladores) apresentarem maior representatividade do que os bioacumuladores pela serrapilheira (91,4% dos acumuladores). Araneae foi majoritariamente macroacumuladora em ambos os compartimentos (Figura 5 e 6), enquanto Formicidae foi majoritariamente macroacumuladora em relação ao solo (Figura 6). Tal resultado evidencia a influência da interação dos organismos edáficos com o ambiente no BAF, conforme já concluíram Yung et al.(2019), afirmando que a exposição dos invertebrados terrestres ao ambiente, pode em alguns artrópodes ser a principal fonte para o acúmulo de Hg em seus organismo.

Diversos estudos comprovam a relação da concentração do HgT com o nível trófico dos animais terrestres e aquáticos (Crisol et al., 2008; Tsui et al., 2019; Yung et al., 2019; Monteiro et al., 2023). Da mesma forma, nossos resultados corroboram com a tendência já observada na literatura, quando apontam que o agrupamento com base nos valores de HgT dos organismos de mesma ordem e hábito alimentar, pode ser relacionado com a função ecológica desses organismos. Isso porque à medida que a atuação dos organismos cresce no nível trófico, a concentração de HgT também aumenta (Figura 7 e 8).

Neste estudo, os organismos fitófagos representam a base da cadeia alimentar no micro-habitat do solo. Observa-se na Figura 7, em G1 (HgT \leq 82,0 ng.g-1) e G2 (82,0 ng.g-1 < HgT \leq 192,62 ng.g-1) a predominância da família Formicidae, a qual contém, por exemplo, a subfamília Formicinae, formigas onívoras oportunistas, ou seja, se alimentam

dos recursos disponíveis, podendo então consumir resíduos vegetais (Baccaro et al., 2013). Coleoptera, segunda mais frequente (presente em 85 amostras), foi constituída nesse estudo, em sua maioria de famílias fitófagas, como Cerambycidae, Chrysomelidae, Curculionidae e Meloidae (Paarmann et al., 2001; Mariononi et al., 2001).

O agrupamento dos organismos de mesmo hábito alimentar confirma a tendência observada no agrupamento de mesma ordem, com GA (HgT \leq 82,0 ng.g-1), representado pelos fitófagos e em GB (43,50 ng.g-1 < HgT \leq 112,92 ng.g-1). representado pelos organismos onívoros, obtiveram menores teores de HgT dos grupos, considerando a amplitude estudada (970,60 ng.g-1 de HgT). Esses invertebrados, predominantes no G2, se alimentam tanto de materiais vegetais quanto de animais (Brown et al., 2001), o que aumenta a capacidade desses organismos em acumular mercúrio. Blattodea, que obteve maior frequência em G2 (24 amostras) quando comparado aos demais grupos, são organismos oportunistas se alimentando de recursos animais e vegetais (Grandcolas e Pellens, 2012).

Os organismos do solo de topo de cadeia possuem hábito alimentar predatório, o que aumenta a capacidade de acúmulo de mercúrio em seus tecidos (Hernandez et al., 2022). Essa tendência foi confirmada com o agrupamento G3 (HgT > 192,62 ng.g⁻¹), predominante composto pela ordem Araneae (34 amostras), animais predadores terrestres. Coleoptera foi a segunda mais frequente (31 amostras) desse grupo, fator que pode estar relacionado a família Staphylinidae, que conforme Tabela 1, compunham 30,43% do total de amostras da ordem Coleoptera. Esses macroinvertebrados são encontrados embaixo de pedra, cupinzeiro ou formigueiro e possuem em sua maioria hábito predador (Lima, 1952; Santos et al., 2011). A família Scarabaeidae (20,65% do total de Coleoptera), possui hábito detritívoro/necrófago de matéria animal (Hernandez e Endres, 2011; Wink et al., 2005) reforçando assim, a alta frequência de Coleoptera no grupo de maior concentração de HgT (G3 > 192,62 ng.g⁻¹). O agrupamento dos organismos do solo de mesmo hábito em GC (112,92 ng.g⁻¹ < HgT \leq 273,81 ng.g⁻¹) e GD (HgT > 273,81 ng.g⁻¹) também confirmou a tendência já observada no agrupamento de mesma ordem.

É importante destacar no nosso estudo, o comportamento semelhante observado nos organismos detritívoros/necrófagos/parasitoides e predadores em relação aos teores de HgT (Figura 9 e 10). Tal comportamento, pode estar associado não só ao fato de os organismos de topo de cadeia alimentar consumirem teores mais elevados de HgT (predadores) (Tsui et al., 2019), mas também a biodisponibilidade que o mercúrio pode se encontrar no ambiente, como em tecidos em decomposição (necrófagos/detritivoros), ou
até mesmo o acesso a excrementos, tanto vegetais como animais (parasitóides). Ademais, o agrupamento taxonômico por si só não é uma base suficiente para prever as taxas de acumulação de mercúrio no ambiente, pois espécies diferentes de mesmo nível trófico, podem acumular diferentes concentrações de mercúrio (Serec Jelaska et al., 2014).

Conforme Figura 11, os organismos apresentaram comportamento distinto em relação à unidade amostral, o que indica a existência de variabilidade espacial, e evidencia a particularidade de cada micro-habitat no contexto de fauna edáfica. Isso porque, esses organismos possuem comportamento e hábito alimentar diverso e complexo, que é norteado não apenas pela classificação taxonômica, mas pelos recursos disponíveis no ambiente em que vivem (Rodrigues et al., 2015; Serec Jelaska et al., 2014). Ademais, nosso estudo revela que os teores de HgT nos organismos do solo e no seu ambiente circundante (solo e serapilheira) podem indicar as tendências comportamentais e representação trófica dos organismos em cada micro-habitat estudado. Isso porque a análise do acúmulo de HgT nos tecidos dos organismos, conforme nossos resultados, pode desenhar a teia trófica na sua complexidade local. De forma geral, nossos resultados revelam que os invertebrados do solo da ESECAE biomagnificam o HgT na rede trófica formada em seus micro-habitats.

5. Limitações e desafios da pesquisa

A pesquisa traz como ponto forte o esboço da dinâmica do Hg nos organismos do solo no ambiente de savana no Cerrado brasileiro, sendo o primeiro estudo a investigar de forma mais detalhada a influência das concentrações de Hg nos compartimentos solo e serapilheira nos invertebrados do solo. Devido à complexidade, já supracitada no estudo, do hábito alimentar, dieta, e função ecológica dos invertebrados terrestres, a pesquisa trás como desafio a necessidade de mais estudos voltados a diversidade de invertebrados terrestres, fator que dificulta a identificação geral de padrões de distribuição de mercúrio no nicho desses organismos. Ademais, nosso estudo fortalece a pesquisa do ciclo do mercúrio em extratos vegetais de ambientes savânicos e abre caminho para pesquisa da dinâmica de outros metais, com características semelhantes ao mercúrio.

6. Conclusões

Os teores de HgT na serapilheira foram significativamente maiores que dos solos nas unidades amostrais da ESECAE, o que se deve os potenciais fontes de Hg em seu entorno, como o tráfego de automóveis que circula a reserva e pelas características das unidades amostrais. As concentrações de HgT dos solos apresentaram uma relação positiva com a MOS, indicando que tal parâmetro é um importante preditor das concentrações de HgT nos solos de Mata de Galeria do Cerrado. Os teores de HgT nos organismos do apresentou valores até 15 vezes maiores que as concentrações encontradas no solo e na serapilheira.

As características dos invertebrados terrestres, como hábito alimentar, tamanho e taxonomia, demostraram ser fatores chave no acúmulo e fluxos de Hg no micro-habitat terrestre da ESECAE. Os grupos de organismos de mesma taxonomia ou hábito alimentar apresentaram a mesma tendência de acúmulo de HgT, ou seja, os organismos de hábito predador (topo de nível trófico), como Araneae apresentaram teores mais elevados de HgT quando comparados a organismos fitófagos (base da cadeia alimentar edáfica), como a família Formicidae. Comportamento indica a biomagnificação do Hg na teia alimentar do micro-habitat formado pelos organismos do solo da ESECAE, sendo necessário mais estudos acerca da diversidade e interações ecológicas desses organismos.

7. Referências

- Al-Sulaiti, M. M., Soubra, L., & Al-Ghouti, M. A. (2022). The causes and effects of mercury and methylmercury contamination in the marine environment: A review. Current Pollution Reports, 8(3), 249-272
- Anderson, J. M., & Ingram, J. S. I. (Eds.). (1989). Tropical soil biology and fertility (p. 171). Wallingford: CAB international.
- Angst, G., Mueller, K. E., Nierop, K. G., & Simpson, M. J. (2021). Plant-or microbialderived? A review on the molecular composition of stabilized soil organic matter. Soil Biology and Biochemistry, 156, 108189.
- Anshary, A., Saleh, S., Basir-Cyio, M., & Yunus, M. (2018). Effect of mercury contamination on the diversity of soil arthropods in Poboya gold mining. Journal of Environmental Science and Technology, 11(5), 254-261.
- Anwar, S., Naz, A., Ashraf, M. Y., & Malik, A. (2020). Evaluation of inorganic contaminants emitted from automobiles and dynamics in soil, dust, and vegetations from major highways in Pakistan. Environmental Science and Pollution Research, 27, 32494-32508.
- Baccaro, F. B., Feitosa, R. M., Fernandez, F., Fernandes, I. O., Izzo, T. J., de Souza, J. L., & Solar, R. (2015). Guia para os gêneros de formigas do Brasil. INPA. 388p.
- Bagatini, T. Evolução dos índices de atropelamento de vertebrados silvestres nas rodovias do entorno da Estação Ecológica de Águas Emendadas, DF Brasil, e eficácia de medidas mitigadoras. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
- Bayabil, H. K., Teshome, F. T., & Li, Y. C. (2022). Emerging Contaminants in Soil and Water. Frontiers in Environmental Science, 265.

- Borozan, A. B., Misca, C. D., Morar, A., Obistioiu, D., Raba, D. N., Pîrvulescu, I., ... & Petcu, C. D. (2021). Soil pollution with heavy metals and bioremediation methods. Algae, 104(105), 32.
- Borror, D. J., Triplehorn, C. A., & Johnson, N. F. (1989). An introduction to the study of insects (No. Ed. 6). Saunders college publishing.
- Buch, A. C., Correia, M. E. F., Teixeira, D. C., & Silva-Filho, E. V. (2015). Characterization of soil fauna under the influence of mercury atmospheric deposition in Atlantic Forest, Rio de Janeiro, Brazil. Journal of Environmental Sciences, 32, 217-227.
- Castro, K. B.; Lima, L. A. S. Atlas do Distrito Federal. Brasília: CODEPLAN, 2020.
- Charbonneau, K. L., Kidd, K. A., Kreutzweiser, D. P., Sibley, P. K., Emilson, E. J., O'Driscoll, N. J., & Gray, M. A. (2022). Are There Longitudinal Effects of Forest Harvesting on Carbon Quality and Flow and Methylmercury Bioaccumulation in Primary Consumers of Temperate Stream Networks?. Environmental Toxicology and Chemistry, 41(6), 1490-1507.
- Cortet, J., Gomot-De Vauflery, A., Poinsot-Balaguer, N., Gomot, L., Texier, C., & Cluzeau, D. (1999). The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. European Journal of Soil Biology, 35(3), 115-134
- Costa, E. P., Fiedler, N. C., de Medeiros, M. B., & Leite, Â. M. P. (2007). Diagnostic of fire used by rural producers near águas Emendadas ecological station (ESECAE) in distrito federal. Cerne, 119-128.
- Cristol, D. A., Brasso, R. L., Condon, A. M., Fovargue, R. E., Friedman, S. L., Hallinger, K. K., ... & White, A. E. (2008). The movement of aquatic mercury through terrestrial food webs. Science, 320(5874), 335-335
- Diouf, M., Sillam-Dussès, D., Alphonse, V., Frechault, S., Miambi, E., & Mora, P. (2019). Mercury species in the nests and bodies of soil-feeding termites, Silvestritermes spp.(Termitidae, Syntermitinae), in French Guiana. Environmental Pollution, 254, 113064.
- Dórea, J. G.; Monteiro, L. C.; Bernardi, J. V. E.; Fernandes, I. O.; Oliveira, S. F. B;, Souza, J. P. R., ... & de Souza, J. R. (2023). Land use impact on mercury in sediments and macrophytes from a natural lake in the Brazilian savanna. Environmental Pollution, 337, 122414.
- Ericksen, J. A., Gustin, M. S., Schorran, D. E., Johnson, D. W., Lindberg, S. E., & Coleman, J. S. (2003). Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. Atmospheric Environment, 37(12), 1613-1622.
- Fernandes, I. O., Gomes, L. F., Monteiro, L. C., Dórea, J. G., & Bernardi, J. V. E. (2021). A scientometric analysis of research on world mercury (Hg) in soil (1991–2020). Water, Air, & Soil Pollution, 232(7), 254.
- Fernandes, I. O., Monteiro, L. C., De Miranda, V. L., Rodrigues, Y. O. S., Muniz, D. H. D. F., Paes, É. D. C., & Bernardi, J. V. E. (2024). Mercury Dynamics in Organims,

Litter, and Soils of the Middle Araguaia Floodplain in Brazil.

- Grandcolas, P., Pellens, R. Blattaria Burmeister, 1829. In: Rafael, J. A., Melo, G. A. R.; Carvalho, C. J. B. de; Casari, S. A.; Constantino, R. (Ed.). Insetos do Brasil: diversidade e taxonomia. Ribeirão Preto: Holos Editora, 2012. p. 333
- Gu, B., Bian, Y., Miller, C. L., Dong, W., Jiang, X., & Liang, L. (2011). Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(4), 1479-1483.
- Gustin, M. S., Evers, D. C., Bank, M. S., Hammerschmidt, C. R., Pierce, A., Basu, N., ... & Selin, N. (2016). Importance of integration and implementation of emerging and future mercury research into the Minamata Convention. Environ. Sci. Technology, 50(6), 2767–2770.
- He, M., Tian, L., Braaten, H. F. V., Wu, Q., Luo, J., Cai, L. M., ... & Lin, Y. (2019). Mercury–Organic Matter Interactions in Soils and Sediments: Angel or Devil?. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 102(5), 621-627.
- Huang, X., Yu, H., Zhao, X., Guo, X., Ye, Y., & Xu, Z. (2021). Spatial variation in cadmium and mercury and fators influencing their potential ecological risks in farmland soil in Poyang Lake Plain, China. Frontiers in Environmental Science, 9, 641497.
- Kögel-Knabner, I. (2002). The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. Soil biology and biochemistry, 34(2), 139-162.
- Kolipinski, M., Subramanian, M., Kristen, K., Borish, S., & Ditta, S. (2020). Sources and toxicity of mercury in the San Francisco Bay area, spanning California and beyond. Journal of Environmental and Public Health, 2020.
- Lacerda, M. P. C. Solos. In: Fonseca, F. O. Fonseca, P. C. M.; Oliveira, M. M. G. Águas emendadas. Brasília: Secretaria de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente-Seduma, 2008. p.140-147.
- Lima, C. (1952).Coleópteros. In Insetos do Brasil. Escola Nacional de Agronomia série didática.Tomo 7, 2ª parte. 352 p.
- Lima, C. A. I., de Almeida, M. G., Pestana, I. A., Bastos, W. R., do Nascimento Recktenvald, M. C. N., de Souza, C. M. M., & Pedrosa, P. (2017). Impact of land use on the mobility of Hg species in different compartments of a tropical watershed in Brazil. Archives of environmental contamination and toxicology, 73, 578-592.
- Lima, J. E. F. W.; Silva, E. M.. Hidrografia. In: Fonseca, F. O.; Fonseca, P. C. M.; Oliveira, M. M. G.. Águas emendadas. Brasília: Secretaria de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente-Seduma, 2008. p.110-116.
- Maillard, F., Pflender, S., Heckman, K. A., Chalot, M., & Kennedy, P. G. (2023). Fungal necromass presents a high potential for Mercury immobilization in soil. Chemosphere, 311, 136994.

- Manceau, A., Wang, J., Rovezzi, M., Glatzel, P., & Feng, X. (2018). Biogenesis of mercury–sulfur nanoparticles in plant leaves from atmospheric gaseous mercury. Environmental science & technology, 52(7), 3935-3948.
- Marinoni, R. C., Ganho, N. G., Monné, M. L., & Mermudes, J. R. M. (2001). Hábitos alimentares em Coleoptera. Ribeirão Preto, Editora Holos.
- Melo, F. V., Brown, G. G., Constantino, R., Louzada, J. N., Luizão, F. J., de Morais, J. W., & Zanetti, R. (2009). A importância da meso e macrofauna do solo na fertilidade e como bioindicadores. Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciências do Solo.
- Monteiro, L. C., Fernandes, I. O., Maciel, E. S. F., Rodrigues, Y. O. S., de Souza, J. P. R., Oliveira, S. F. B., & Bernardi, J. V. E. (2021). Mercúrio nos sedimentos aquáticos e sua distribuição espacial em solos superficiais no bioma Cerrado: estudo de caso no Distrito Federal, Brasil. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, 12(6), 461-471.
- Monteiro, L. C., Vieira, L. C. G., Bernardi, J. V. E., Bastos, W. R., de Souza, J. P. R., do Nascimento Recktenvald, M. C. N., ... & de Souza, J. R. (2024). Local and landscape fators influencing mercury distribution in water, bottom sediment, and biota from lakes of the Araguaia River floodplain, Central Brazil. Science of The Total Environment, 908, 168336.
- Moraes, L. C., Bernardi, J. V. E., de Souza, J. P. R., Portela, J. F., Pereira, H. R., de Oliveira Barbosa, H., ... & Dórea, J. G. (2023). Mercury Contamination as an Indicator of Fish Species' Trophic Position in the Middle Araguaia River, Brazil. Toxics, 11(11), 886.
- Paarmann, W., Adis, J., Stork, N., Gutzmann, B., Stumpe, P., Staritz, B., ... & da Fonseca, C. R. (2001). The structure of ground beetle assemblages (Coleoptera: Carabidae) at fig fruit falls (Moraceae) in a terra firme rain forest near Manaus (Brazil). Journal of Tropical Ecology, 17(4), 549-561.
- Pan, J., Chen, M., Zhang, Z., Zhang, H., Zong, J., Wang, Z., & Zhang, G. (2023). Risk Assessments of Plant Leaf and Soil Mercury Pollution in Different Functional Areas of Changchun City. Forests, 14(6), 1108.
- Prescott, C. E., & Vesterdal, L. (2021). Decomposition and transformations along the continuum from litter to soil organic matter in forest soils. Forest Ecology and Management, 498, 119522.
- Rea, A. W., Lindberg, S. E., Scherbatskoy, T. A., & Keeler, G. J. (2002). Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. Water, Air, and Soil Pollution, 133, 49-67.
- Ribeiro, J. F., Walter, B. M. T. (1998). Fitofisionomias do bioma Cerrado.
- Ribeiro, J. F., Walter, B. M. T. (2007). Tipos de vegetação do bioma Cerrado. Agência de informação Embrapa, Bioma Cerrado. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: https://www.embrapa.br/agencia-de-informacaotecnologica/tematicas/bioma-cerrado/vegetacao/florestal/mata-de-

galeria#:~:text=Vegeta%C3%A7%C3%A30%20florestal%20que%20acompanha %20os,n%C3%A30%20escavaram%20um%20canal%20definitivo. Acesso em: 01 de janeiro de 2024.

- Richter, L., Amouroux, D., Tessier, E., & Fostier, A. H. (2023). Impact of forest fire on the mercury stable isotope composition in litter and soil in the Amazon. Chemosphere, 339, 139779.
- Rodrigues, D. J., Noronha, J. C., Vindica, V. F., & Barbosa, F. R. (2015). Biodiversidade do Parque Estadual do Cristalino. Attema Editorial.
- Rodrigues, Y. O., Dórea, J. G., Landim, P. M. B., Bernardi, J. V. E., Monteiro, L. C., de Souza, J. P. R., ... & de Souza, J. R. (2022). Mercury spatiality and mobilization in roadside soils adjacent to a savannah ecological reserve. Environmental Research, 205, 112513.
- Roy, D., Islam, S. S., Quraishi, S. B., Hosen, M. M., Rahman, F., Samad, A., & Latifa, G. A. (2021). Comprehensive analysis of toxic metals and their sources accumulated by cultured Oreochromis niloticus in Pagla Sewage Treatment Plant, Narayanganj, Dhaka, Bangladesh. Arabian Journal of Geosciences, 14, 1-16.
- Sahakyan, L., Tepanosyan, G., Melkonyan, G., Maghakyan, N., & Saghatelyan, A. (2019). Mercury soil contents and associated ecological and health risks in kindergartens and functional areas of the city of Vanadzor (Armenia). Geography, Environment, Sustainability, 12(4), 252-271.
- Saxton, H. J., Goodman, J. R., Collins, J. N., & Black, F. J. (2013). Maternal transfer of inorganic mercury and methylmercury in aquatic and terrestrial arthropods. Environmental toxicology and chemistry, 32(11), 2630-2636.
- Seric Jelaska, L., Jurasovic, J., Brown, D. S., Vaughan, I. P., & Symondson, W. O. (2014). Molecular field analysis of trophic relationships in soil-dwelling invertebrates to identify mercury, lead and cadmium transmission through forest ecosystems. Molecular Ecology, 23(15), 3755-3766.
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., & Stroganov, A. (2004). Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. Fuel Processing Technology, 85(6-7), 473-485.
- Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., & Teixeira, W. G. (2017). Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Embrapa. 573p.
- Tsui, M. T., Liu, S., Brasso, R. L., Blum, J. D., Kwon, S. Y., Ulus, Y., ... & Finlay, J. C. (2019). Controls of methylmercury bioaccumulation in forest floor food webs. Environmental science & technology, 53(5), 2434-2440.
- Wang, R., Deng, H., Jia, Z. M., Wang, J. B., Yu, F., & Zeng, Q. Q. (2021). Spatial distribution characteristics, pollution, and ecological risk assessment of soil heavy metals around mercury mining areas. Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue, 42(6), 3018-3027.
- Wang, X., Yuan, W., Lin, C. J., Zhang, L., Zhang, H., & Feng, X. (2019). Climate and

vegetation as primary drivers for global mercury storage in surface soil. Environmental Science & Technology, 53(18), 10665-10675.

- Weaver, R. W.; Angle, S.; Bottomley, P. (1994). Methods of Soil Analysis: Microbiological and Biochemical Properties. Soil Science Society of America. Part 2. p. 517-542.
- Xiao, Y., Zhang, G., Guo, J., Zhang, Z., Wang, H., Wang, Y., ... & Cui, D. (2022). Pollution Characteristics and Risk Assessments of Mercury in Jiutai, a County Region Thriving on Coal Mining in Northeastern China. Sustainability, 14(16), 10366.
- Yeomans, J. C., & Bremner, J. M. (1988). A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. Communications in soil science and plant analysis, 19(13), 1467-1476.
- Yung, L., Bertheau, C., Cazaux, D., Regier, N., Slaveykova, V. I., & Chalot, M. (2019). Insect life traits are key fators in mercury accumulation and transfer within the terrestrial food web. Environmental science & technology, 53(19), 11122-11132.
- Zagatto, M. R. G., Zanão, L. A., Pereira, A. P. D. A., Estrada-Bonilla, G., & Cardoso, E. J. B. N. (2019). Soil mesofauna in consolidated land use systems: how management affects soil and litter invertebrates. Scientia Agricola, 76, 165-171.
- Zhang, Z., Song, X., Wang, Q., & Lu, X. (2012). Mercury bioaccumulation and prediction in terrestrial insects from soil in Huludao City, Northeast China. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 89, 107-112.
- Zhou, J., Wang, Z., & Zhang, X. (2018). Deposition and Fate of Mercury in Litterfall, Litter, and Soil in Coniferous and Broad-Leaved Forests. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 123(8), 2590-2603.

Anexo 1

Referências levantadas sobre o hábito e as funções dos organismos do solo descritos

na Tabela 1

- Antunes, L. e Dionello, G. (2010). Bioecologia de Sitophilus zeamais Motschulsky 1885 (Coleoptera: Curculionidae).
- Auad, A. M. (2003). Aspectos biológicos dos estágios imaturos de Pseudodorus clavatus (Fabricius)(Diptera: Syrphidae) alimentados com Schizaphis graminum (Rondani)(Hemiptera: Aphididae) em diferentes temperaturas. Neotropical Entomology, 32, 475-480.
- Audino, L. D., Nogueira, J. M., da Silva, P. G., Neske, M. Z., Ramos, A. H. B., Moraes, L. D. M., & Borba, M. F. S. (2007). Identificação dos coleópteros (insecta: Coleoptera) das regiões de Palmas (município de Bagé) e Santa Barbinha (município de Caçapava do Sul, RS).
- Borror, D. J.; Delong, D. M. "Introdução ao estudo dos insetos". São Paulo: Edgard Blucher, 1988.
- Brown, G. G.; Fragoso, C.; Barois, I.; Rojas, P.; Patrón, J. C.; Bueno, J.; Moreno, A. G.; Lavelle, P.; Ordaz, V.; Rodríguez, C. Diversidad y rol funcional de la macrofauna edáfica en los ecosistemas tropicales mexicanos. Acta Zoológica Mexicana, número especial 1, p. 79-110, 2001.
- Camacho, G. P., & Feitosa, R. M. (2015). Estado da arte sobre a taxonomia e filogenia de Ectatomminae. Delabie, JHC; Feitosa, RM, Serrão, JE; Mariano, CSF, 23-32.
- Correia, M. E. F., Aquino, A. M., & Aguiar-Menezes, E. D. L. (2008). Aspectos ecológicos dos isopoda terrestres.
- Delabie, J. H., Feitosa, R. M., Serrão, J. E., Mariano, C. D. S. F., & Majer, J. D. (Eds.). (2015). As formigas poneromorfas do Brasil. SciELO-Editus-Editora da UESC.
- DeLoach, C. J., Lewis, P. A., Herr, J. C., Carruthers, R. I., Tracy, J. L., & Johnson, J. (2003). Host specificity of the leaf beetle, Diorhabda elongata deserticola (Coleoptera: Chrysomelidae) from Asia, a biological control agent for saltcedars (Tamarix: Tamaricaceae) in the Western United States. Biological Control, 27(2), 117-147.
- Estévez, A. L., & López Ruf, M. L. (2006). Separación de subfamilias en la familia de chinches Gelastocoridae (Hemiptera. Revista de Biología Tropical, 54(4), 1319-1322.
- Fernandes F. S.; Alves S. S., Santos, H. F., & Rodrigues, W. C. (2011). Staphylinidae e Silphidae (Coleoptera) como potenciais famílias bioindicadoras de qualidade ambiental. Revista Eletrônica TECCEN, 4(3), 17-32.
- Hamada, N., Nessimian, J. L., Querino, R. B., Hamada, N., Nessimian, J. L., & Querino,R. B. (2014). Insetos aquáticos na Amazônia brasileira: taxonomia, biologia e ecologia. Manaus: Editora do INPA, 2014.

- Paarmann, W., Adis, J., Stork, N., Gutzmann, B., Stumpe, P., Staritz, B., ... & da Fonseca, C. R. (2001). The structure of ground beetle assemblages (Coleoptera: Carabidae) at fig fruit falls (Moraceae) in a terra firme rain forest near Manaus (Brazil). Journal of Tropical Ecology, 17(4), 549-561.
- Rodrigues, S. M. M., Menezes, V. L., & Kaminski, E. (2011). Flutuação populacional do bicudo do algodoeiro em áreas de refúgio na intressafra. In: Congresso Brasileiro de Algodão, 8., 2011, São Paulo. Evolução da cadeia para construção de um setor forte. Anais. Campina Grande, PB: Embrapa Algodão, 2011.
- Sottoriva, L. D. M., Picolo, L., Ramos, L. C. H., & Roel, A. R. (2007). Preferência alimentar e biologia reprodutiva de Phibalosoma phyllinum Gray, 1835 (Phasmatodea, Phasmatidae) em criações de laboratório. Multitemas.
- Swift, M. J.; Bignell, D.; Moreira, F. M. De S.; Huising, J. O inventário da biodiversidade biológica do solo: conceitos e orientações gerais. In: Moreira, F. M. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer Goiânia, v.11 n.22; p. 2015 131 S.; Huising, E. J.; Bignell, D. E. (Eds.). Manual de biologia dos solos tropicais: amostragem e caracterização da biodiversidade. Lavras: Editora da UFLA, p. 23-41.2010.
- Tian, L., Zhu, Y., Yu, R., & Zheng, X. (2024). A Pilot Study on Bioaccumulation and Tissue Distribution of Mercury in Barn Swallow (Hirundo rustica). Toxics, 12(3), 206.
- Todd, E.L. 1955. A taxonomic revision of the Family Gelastocoridae. University of Kansas Science Bulletin, 37: 277-475.
- Weirauch, C., Bérenger, J. M., Berniker, L., Forero, D., Forthman, M., Frankenberg, S., ... & Zhang, J. (2014). An illustrated identification key to assassin bug subfamilies and tribes (Hemiptera: Reduviidae). Canadian Journal of Arthropod Identification, 26(2), 1-115.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ecossistemas savânicos abrigam grande biodiversidade de fauna e flora, no entanto, estão cada vez mais ameaçados pelo avanço do uso inadequado do solo, ou uso intensivo dos recursos naturais. Esses ambientes possuem diversidade de invertebrados terrestres, que inclui a macrofauna edáfica, biota que desempenha importante função na manutenção do equilibrio dos ecossistemas, mas têm sofrido os impactos da poluição química advinda desse uso intensivo e das atividades antrópicas.

Nesse contexto, essa pesquisa trás dados importantes sobre a dinâmica do mércurio (Hg) no microhabitat solo desses ambientes, haja vista a escassez de estudos dessa natureza nas savanas tropicais. Assim, a revisão dos estudos de mércurio nos solos, abordada no capitulo 1, conclui que é necessário que mais pesquisas sejam feitas em ambiuentes naturais distantes de fontes diretas de contaminação por Hg. Em complemento, o capitulo 2 e 3 confirmam a capacidade de acumulação de Hg pela fauna edáfica (invertebrados terrestres) de dois ambientes da savana brasileira, a bacia do Médio rio Araguaia e a Estação Ecológica de Águas Emendadas (ESECAE) e biomagnificação desse elemento na rede trófica formada por esses organismos. Na primeira área a influência das atividades antrópicas, como desmatamento e incêndios florestais podem determinar o fluxo de Hg e potencial bioacumulação nos organismos edáficos. Na segunda área, a influencia das rodovias, já revelada em estudos anteriores, é a principal fonte determinante do fluxo de Hg e posterior biomagnificação desse elemento na rede trófica dos invertebrados terrestres.

É importante destacar que os organismos do solo apresentam um hábito alimentar diverso e complexo, adaptável aos recursos disponíveis no micro-habitat em que vivem. Apesar da dificuldade de determinar padrões de acúmulo de Hg nos invertebrados, a bioacumulação significativa foi determinada na maioria das amostras, sendo significativamente superior em organismos essencialmente predadores. Desse modo, apesar da literatura trazer a predominância de determinado hábito em determinado organismo edáfico, esse comportamento pode se diversificar, haja vista a influência direta do ambiente o qual esse está inserido. Nesse contexto, a concentração de HgT nesses organismos pode nortear o desenho da teia trófica que se estabelece no solo em diferentes ambientes.

Anexo Geral



A Scientometric Analysis of Research on World Mercury (Hg) in Soil (1991–2020)

Iara Oliveira Fernandes D· Leonardo Fernandes Gomes D· Lucas Cabrera Monteiro D· José Garrofe Dórea D· José Vicente Elias Bernardi

Received: 22 November 2020 / Accepted: 8 June 2021 / Published online: 17 June 2021 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2021

Abstract Mercury (Hg) is a global pollutant affecting ecosystems and posing risks to wildlife and human health. Mercury in soil represents a major indicator of its availability to enter both the terrestrial (agriculture) and aquatic food chain (fish and seafood) and contaminate consumers. Therefore, interest in soil Hg concentrations is useful for environmental Hg monitoring and remediation of contamined areas. Thus, we use scientometrics to integrate worldwide studies of Hg in soil that were published between 1991 and 2020. We evaluated (i) how the global dynamics of publications on Hg is determined, (ii) the determining factors for the distribution of research concerning institutions and study topics, and (iii) identified gaps in research. Three main clusters of studies in soil were identified: (1) Hg pollution related to land use and urban soils, highlighting China, and Hg environmental risk to ecological systems; (2) highlight of

I. O. Fernandes (⊠) · L. F. Gomes · J. V. E. Bernardi Graduate Program in Environmental Sciences, Faculty UnB Planaltina, University of Brasília, Planaltina, Distrito Federal 73345-010, Brazil e-mail: iara158@gmail.com

L. C. Monteiro

Graduate Program in Ecology, Institute of Biological Sciences, University of Brasília, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal 70910-900, Brazil

J. G. Dórea

Faculty of Health Sciences, University of Brasilia, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal 70919-970, Brazil the Amazon as an important study area, and the bioavailability of Hg in the soil associated with phytoremediation and its methylation; (3) mobilization, speciation, and the relationship of Hg with the content of organic matter in the soil. The main research institutions related to the published research are mainly from China and the USA. Overall, most studies on Hg in soils are done in contaminated places or nearby active sources of Hg pollution. We conclude that scientometric studies of Hg in soils are key in guiding research development and knowledge integration useful to scientists and environmental policies to achieve the goals of the Minamata Convention.

Keywords Soil · Mercury · Scientometry · Co-citation analysis · Co-authorship analysis

1 Introduction

Bibliometric analyses is a useful tool to understand research patterns and characteristics of research fields; additionally, it can identify emerging topics, cooperation networking, and gain insight into research areas (Bezak et al., 2021). Its use in earth sciences was recently reviewed by Bezak et al.(2021); they showed how different fields of the broad earth science area can advance knowledge based on these kinds of analyses.

Mercury (Hg) is a ubiquitous element that is naturally present in geological formations of the earth's crust (rocks and soil), where Fe and Al clay minerals influence its distribution (Bonotto et al., 2018; Fiorentino et al., 2011; Grimaldi et al., 2008). Naturally occurring Hg concentrations can be high in places with volcanic activities or hot springs, where Hg is released through natural processes (Mahbub et al., 2017; Peña-Rodríguez et al., 2012). However, erosion caused by the soil's inappropriate use and management (like agricultural activities, mining, burning of fossil fuels and biomass) have intensified anthropogenic Hg emissions to the environment (Wang et al., 2004; Obrist, 2007; Qiu et al., 2006; Feng et al., 2005; Viswanath and Varghese, 2016), thus affecting Hg concentrations in water, the biota, and atmosphere (Bastos et al., 2015; Kalbitz & Wennrich, 1998; Melendez-Perez et al., 2014; Teršič et al., 2014).

Elemental mercury (Hg⁰—vapor) predominates in the atmosphere, where it can remain in the air, or be oxiolized, and return to water and soil compartments. After Hg has been deposited on land, it binds to the soil (with different constituents) in various forms(Lin et al., 2010). It can undergo a methylation process through sulfate and iron-reducing bacteria (Fleming et al., 2006), where Hg²⁺ is converted into methylmercury (MeHg), an organometallic compound that bioaccumulates and biomagnifies along food chains (Clarkson, 1997; Kasper et al., 2007; Rimmer et al., 2010; Rodenhouse et al., 2019). Once in the food chain, environmental mercury (in its methylated form) becomes easily absorbed. As such, it can be detrimental to human health by affecting the kidneys, endocrine system, and the central nervous system causing cardiac problems, sleeping disorders, hearing loss, among others (Chang, 1977; Liu et al., 2021; Tan et al., 2009).

Mercury can negatively influence microbiological activities, promoting a decrease in the diversity of bacterial communities, inhibiting soil respiration (Müller et al., 2002) and soil bacteria nitrification potential (Liu et al., 2010). Indeed, the inhibition of enzymatic activity in different soil types has been reported (Mahbub et al., 2016). Coupled with that, Hg has the potential to bioaccumulate in soil invertebrates (Tsui et al., 2019), mainly snails (Gimbert et al., 2016) and earthworms (Cesar et al., 2008; Mahbub et al., 2017; Zhu et al., 2012), thus potentially affecting wildlife.

The Hg cycle in the atmospheric/lithosphere (soil, forests, and the ocean) plays a crucial role functioning as both a source and a sink for the element (Ci et al., 2012). For instance, plants are the primary mediators in global Hg cycling. They absorb atmospheric mercury through their leaves, which allows Hg²⁺ to enter terrestrial systems (soils) and watersheds by litterfall (Ariya et al., 2009; Wang et al., 2004). Recycled Hg is bound to soil organic matter (SOM), and its concentration is strongly related to soil organic carbon (SOC) (Burns et al., 2014; Obrist et al., 2011). Strong Hg²⁺ binds to reduced sulfur groups linked to oxygen and nitrogen in organic molecules (Wang & Driscoll, 1995; Skyllberg et al., 2000). The presence of reactive Hg in the soil, under acidic conditions, low redox potential, and high concentration of SOM, favors the formation of MeHg (He et al., 2019; Schuster, 1991; Skyllberg et al., 2006; Tomiyasu et al., 2012). Therefore, changes in anthropic activities within the ecosystem and in climate can modulate the Hg dynamics in the environment.

Due to the risk to human health and the environment, the United Nations Environment Programme (UNEP) created its first Global Mercury Assessment in 2002; this initiative was supported by a technical document prepared by teams of experts from 2008 to 2018. The program was consolidated in the Minamata Convention—a global treaty aiming to reduce Hg emissions and protect human health and the environment from the adverse effects of mercury. As a result, the Minamata Convention bans new mines and recommends the control of Hg emissions in air, land, and water (UN, 2017). Therefore, studies of Hg in soils are central to monitor mitigation of hot spots and reduction of Hg emissions, essential to influence its global dynamics.

A bibliometric analysis can show research interests, identifying networks of collaborators, gaps, citation patterns/characteristics, and publication types, thus enhancing research in this topic. Therefore, scientometrics analysis can increase the performance of research findings, identifying the characteristics of the publication, such as author, subject, source, country, and citation (Castilhos Ghisi et al., 2020; Small, 2003). In addition, scientometric analysis can also provide reliable, transparent, and relevant results in the study of specific topics (Bornmann & Leydesdorff, 2014). Therefore, we conducted a scientometric review on the Hg studies in soils to evaluate (i) how global research publications on Hg are occurring; (ii) the determining factors for the distribution of research concerning the institutions and study areas; and (iii) the existing research gaps.

2 Methods

We carried out an advanced search for articles from the years 1991 to 2020 using a command to search for titles with mercury (Hg) or heavy metals. In the latter case, Hg should be contained in the abstract, associated with soil or litter: (TI=(*mercur* OR hg) OR (TI=("heavy metal*") AND TS=(*mercur* OR hg))) AND TI = (soil* OR litter*). Thus, articles that did not meet these criteria were not considered. The time frame searched was from 1991, the year when summaries (including authors and keywords) were available on the platform, to 2020. The articles were based on the following criteria: (i) studies dealing with concentration, accumulation, and contamination of Hg in soil; and (ii) interaction of Hg in soils with edaphic fauna, litter or plants, as long as there was a description of the content of Hg in the soil (the focus of the research). We excluded articles that (i) dealt with the development of Hg analytical methodology not related to soil; (ii) studied Hg concentration exclusively in water or air; (iii) studied Hg in human samples that did not consider Hg soil as a risk factor. All articles were scrutinized individually.

Information on authors, years of publication, and respective affiliations was extracted in WoS text format. To avoid interpretation errors by the software, the names of the authors were standardized. The retrieved articles were evaluated using the HistCiteTM software, version 9.8.24 (Philadelphia, PA, USA). We used the function Im, of a Vegan package of the statistical software R (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria), based on a linear regression to assess whether the number of publications showed any trend over the studied years (Fig. 1). The density of the research activity was calculated after a thorough search of the study country (of soil origin) contained in the methodology of each article (Fig. 2).

The VOSViewer[™] software, version 1.6.8 (Leiden, Netherlands), was used to build the network connections of scientific publications, scientific journals, researchers, research organizations, countries,



Fig. 1 Scatter plot of number of publications of mercury (Hg) in soil as a function of the studied years

keywords (or terms based on co-authorship), cooccurrence citation, and bibliographic coupling (or co-citation links). This software maps the research network, projecting an easy visualization and understanding of bibliometric data; it uses word repetition, relationship status, country, author analysis, and network citations (Celik et al., 2021). The software generates a graphical result based on the quantity and total strength of the links. As shown in Figs. 3, 4, and 5, the bigger the circle, the more relevant is the topic, and the more network connections, the stronger are the links (van Eck & Waltman, 2010).

3 Results and Discussion

We retrieved 1,932 articles and selected 1,425 after applying research criteria. Figure 1 illustrates the trend in publications for the chosen years showing a steep increase over time (n = 149) for published articles. In addition to that, it is possible to organize the scientific networks, topics of publications, institutions of origin, and the main research groups involved in the studies.

Figure 2 illustrates density of research activity. It shows China, followed by the USA, Spain, and Brazil leading the rank in number of publications (563, 126, 70, and 56 respectively). The shortage of publications is highest in Africa, followed by most of



Fig. 2 Heat map illustrating Hg publications in soil and countries of origin



Fig. 3 Network research activity organized by countries. Colors denote grouping among them

South America (except Brazil) and some Asian countries. Coincidentally, the areas with highest research activities also concentrate industrial activities or Hg pollution; the exception being the Brazilian Amazon rain forest. Indeed, China is the region with the highest number of publications and also considered to be one of the largest regions of mercury (Hg) emissions in the world (Zhou et al., 2013).

3.1 Co-authorship Analysis

Studies were done mainly in China (preponderantly by the Chinese Academy of Sciences (CAS), n = 255), the USA, Poland, and Sweden. Of the 1,425 articles analyzed, we identified 49 main authors' country of publication, qualified as nodes in the collaboration networks. These nodes comprised six main clusters (Fig. 3). Researchers from China stood out authoring 581 articles, followed by the USA (n = 230).

When organized as the authors' network, research group interactions showed that the majority were from China, followed by the USA and Spain. The broadest interactions between countries of researchers (n = 12) were found between Asian and European countries (such as Austria, England, France, Switzerland, the Philippines, and Russia). Chinese researchers interacted mainly with colleagues from Europe and Asia. Countries in the American continents interacted with each other, especially Brazil and the USA (Fig. 3).

We explored co-authorship analysis and constructed clusters illustrated in Fig. 4. A total of 5,216 authors were identified, with 99 of them having published at least five articles that were cited at least 29 times. These authors are represented in Fig. 4 by nodes (the larger the node, the more publications) in the networks (Fig. 4), forming 32 clusters represented by different colors and detailed in Table 1. Fig. 4 Networks of publi-

cations' authorship. Colors denote grouping between

them





Ta ber	ble 1 Summary of clusters of the co-authoring network and description of core res of authors	search areas extracted from 1,425 publications between 1991 and 2020; organiz	ed by num-
v	Clusters ¹	Core research areas	Period
	Esbri, JM. ⁽⁷⁾ ; Fernandez-Martinez, R. ⁽⁷⁾ ; Higueiras, P. ⁽¹⁰⁾ ; Hovart, M. ⁽⁷⁾ ; Koc- man, D. ⁽⁶⁾ ; Kodamatani, H. ⁽⁶⁾ ; Loredo, J. ⁽⁷⁾ ; Matsuyama, A. ⁽⁶⁾ ; Ordonez, A. ⁽⁷⁾ ; Tomiyasu, T ⁽⁶⁾	Studies on Hg in soil-plant-atmosphere; Hg accumulation, mobilization, and availability by particle size in soils and plants in core areas in Europe, Indonesia, and Nicaragua. Concentration of earthworms and Hg tolerance of soil bacterial communities; Hg concentrations in forest soils and near areas of volcanic activity in Japan	2003–2020
2	Anderson, CWN. ⁽⁵⁾ ; Delaune, RD ⁽⁵⁾ ; Feng, X. ⁽³⁶⁾ ; Qiu, GL. ⁽¹⁵⁾ ; Rinkleber, J. ⁽¹⁰⁾ ; Wang. SF. ⁽⁶⁾ ; Wang, JX ⁽¹⁰⁾ ; Yin, R. ⁽¹⁰⁾ ; Zhang, Hua. ⁽⁶⁾ ;	Studies in China on Hg concentration, remediation, flow, and speciation in areas contaminated by mines and rice growing; phytoextraction and Hg depo- sition by litter in different forest soils (urban and rural); Hg bioaccumulation in earthworms and composition of bacterial community in rice-growing soils; Hg and MeHg concentration in wetland soils from the USA; Hg volatilization and methylation in lowland soils from Germany	2005-2020
ς	Biester, H. ⁽¹⁶⁾ ; Frey, B. ⁽⁷⁾ ; Gosar, M. ⁽¹¹⁾ ; Kretzchmar, R. ⁽⁵⁾ ; Obrist, D. ⁽⁷⁾ ; Skyllberg,U. ⁽⁷⁾ ; Tersic, T. ⁽⁵⁾	Studies in Europe on Hg concentration in urban, agricultural, and forest soils; Hg contamination, speciation, distribution, and mobilization in soils close to Hg mines, and emissions from chlorine and alkali plants; linking Hg with sulfur and organic matter, and Hg deposition pathways in boreal forests from Sweden and in contaminated soils from Switzerland; fate of Hg in litter in the USA forests and exchange of Hg in air-soil-plant; relationship between CO ² concentrations and Hg in air and soil; studies of Hg emissions in uncontami- nated terrestrial soils	2002–2019
4	Driscoll, CT ⁽⁵⁾ , Lin, CJ. ⁽⁸⁾ ; Wang, X. ⁽⁶⁾ ; Wang, ZW. ⁽⁸⁾ ; Zhang, Hui. ⁽⁵⁾ ; Zhang, XS. ⁽⁸⁾ ; Zhou, J. ⁽⁸⁾	Studies in China addressed Hg concentrations, deposition, soil-atmosphere dynamics, and factors that affect Hg emission and its fall on forest litter in controlled field experiments. In the USA, the focus of soil Hg research was cycling and litter	2007–2020
Ś	Fostier, AH. ⁽⁶⁾ ; Gustin, MS. ⁽¹⁵⁾ ; Lindberg, SE. ⁽⁹⁾ ; Wallschlager, D. ⁽⁶⁾ ; Wilken, RD. ⁽⁶⁾ ; Windmoller, CC. ⁽⁹⁾ ; Zhang, Hong. ⁽⁸⁾	Studies in the USA were related to Hg emissions and soils; cycle and exchange of Hg in the air-soil-plant; Hg concentration in the litterfall. Whereas in Brazil, studies were mainly on Hg speciation, distribution, transport, and its impact on biological attributes of soils. There were also studies on Hg emission associated with land use changes in soils in the Amazon and the USA as well as soil and litter in the Amazon	1995–2019
9	Dang, F. ⁽⁶⁾ ; Li, P. ⁽⁶⁾ ; Li, Z. ⁽⁵⁾ ; Wang, YG. ⁽⁸⁾ ; Zhong, H. ⁽¹⁷⁾	Studies in China addressed Hg remediation, speciation, and mobility in contaminated and agricultural soils; the effect of straw incorporation on rice harvest residues and Hg risk, bioavailability, and Hg methylation; Hg interactions with rice cultivation	2007–2020
2	Buch, AC. ⁽⁵⁾ ; Correia, MEF. ⁽⁵⁾ ; Lacerda, LD. ⁽⁶⁾ , Silva, EV. ⁽⁷⁾	Studies were related to the Brazilian Atlantic Forest and its accumulation, concentration, and deposition of litterfall; ecotoxicity of Hg in soil inverte- brates; and the effects of land use on the Hg concentrations in soils from the Brazilian Amazon	1997–2018
×	Du, H. ⁽⁶⁾ ; Ma, M. ⁽⁶⁾ ; Sun, T. ⁽⁶⁾ ; Wang, DY. ⁽¹⁴⁾	Gaseous emissions, accumulation, risk assessment, and transformation of Hg in subtropical forest soils, mining areas, and rice paddies in China	1997–2020

D Springer

Ta	ble 1 (continued)		
l %	Clusters ¹	Core research areas	Period
6	Krishnan, K. ⁽⁸⁾ ; Mahbub, KR. ⁽⁹⁾ ; Megharay, M. ⁽⁹⁾ ; Naidu, R. ⁽⁸⁾	Studies on the relationship of Hg concentrations in soil and enzymatic activity and structure of bacterial communities; Hg bioremediation potential and remediation of resistant bacteria	2016-2020
10	He, J. Z. ⁽¹²⁾ ; Liu YR. ⁽¹⁵⁾ ; Zhang, LM. ⁽⁶⁾ ; Zheng, YM. ⁽⁹⁾	Studies in China on Hg concentration in agricultural soils; Hg toxicity to <i>Folsomia candida</i> (Collembolus); effects of Hg on nitrification and soil microbial communities (ammonia-oxidizing bacteria); abundance of sulfate-reducing microorganisms, MeHg content and Hg methylation genes in rice paddy soils	2008–2020
11	Charlet, L. ⁽⁵⁾ ; Grimaldi, M. ⁽⁹⁾ ; Guedron, S. ⁽⁹⁾	Studies on Hg origin, concentration, isotopic fractionation, mobilization, speciation, and incorporation in soil litterfall in the French Guiana (South America)	2005-2018
12	Huang, BA. ⁽¹²⁾ ; Hu, WY. ⁽⁷⁾ ; Zhao, YC. ⁽⁷⁾	Studies in China of Hg mapping and concentration in agricultural and contami- nated soils; Hg sources, potential risk, accumulation, spatial distribution, and concentration along with toxic metals in vegetables and respective soils	2007–2020
13	Barbafieri, M. ⁽⁷⁾ ; Pedron, F. ⁽⁵⁾ ; Petruzzelli, G. ⁽⁵⁾	Hg mobilization, phytoremediation, and phytostabilization in contaminated soils from Italy	2002-2020
14	Cervenka, R. ⁽⁶⁾ ; Komarek, J. ⁽⁶⁾	Hg speciation, effects on the microbial community, and interactions with sulfur in soils from the Czech Republic	2011-2020
15	Brzostowski, A. ⁽⁵⁾ ; Falandysz, J. ⁽¹⁷⁾	Hg concentration in soils, wild mushroom, and fruiting bodies in Polish forests, and its evaluation of the potential of these species as bioindicators and myco- remediators of contaminated soils; bioconcentration and food exposure to Hg from edible mushrooms	2001-2016
16	Hu, B. ⁽⁶⁾ ; Li, Y. ⁽⁶⁾	Accumulation of toxic (Hg) metals in industrial soils in China; risk of toxic (Hg) metals to health through the soil-plant-human pathway	2017-2020
17	Jia, ZM. ⁽⁵⁾ ; Li, SY ⁽⁷⁾	Toxic (Hg) metals risk assessment, pollution, and identification of sources in Chinese soils	2011-2018
18	Lucotte, M. ⁽¹³⁾ ; Davidson, R. ⁽⁷⁾	Studies on geochemistry and Hg accumulation in soils from Canada and South America; Hg mobility, release, and losses due to soil erosion in the Amazon	1995–2017
19	Millan, R. ⁽¹¹⁾ ; Sierra, MJ. ⁽¹⁰⁾	Studies in mining areas from Spain on Hg concentrations, adsorption, accumu- lation, and remediation by thermal desorption and transfer from soil to plants	2006–2016
20	Duarte, AC. ⁽⁷⁾ , Rodrigues, SM. ⁽⁷⁾	Hg concentrations, mobility, and environmental interactions in urban and agri- cultural soils in Europe; Hg transfer to plants and animals	2006-2013
21	Navratil, T. ⁽⁵⁾ ; Rohovec, J. ⁽⁵⁾	Hg and distribution and speciation in soils affected by mining and forests in the Czech Republic	2007-2016
22	Li, FB. ⁽⁶⁾ ; Wang, QI. ⁽⁵⁾	Heavy metal (Hg) effects and determining factors on their accumulation in vegetables grown in soils from contaminated areas in China	2007–2020

Table 1 (continued)		
No Clusters ¹	Core research areas	Period
23 Dai, J. ⁽⁹⁾ ; Wang, R. ⁽⁷⁾	Hg adsorption, desorption, risk potential, and interaction with organic matter in soils from China	2010-2019
24 Fazekasova, D ^{.(5)}	Toxic metal (Hg) contamination and effects on physical, chemical, biological, and enzyme properties of soils from Slovakia	2014-2020
25 Ji, HB. ⁽⁶⁾	Heavy metal (Hg) sources, distribution, risk assessment, and speciation in min- ing areas in China	2014-2018
26 Kolka, RK. ⁽⁵⁾	Hg studies in the USA relating deposition and litter in forest soils; effect of for- est fires on Hg content in soil; impact of earthworms on Hg cycle in the soil	2012-2019
27 Kowalski, A. ⁽⁵⁾	Spatial distribution, mobility, and variability of Hg concentration in lowland soils from contaminated areas in Poland	2006-2016
28 Lv, J. ⁽⁷⁾	Spatial distribution, source, and environmental factors related to heavy metal (Hg) contamination in China's soils	2013-2020
29 Ma, J. ⁽⁷⁾	Sources and special distribution of heavy metals (Hg) in urban and agricultural soils and risk to human health in China	2016-2020
30 Martin, JAR. ⁽⁵⁾	Soil Hg concentrations, spatial variability, and risk assessment in soils from Spain	2012-2020
31 Smolinska, B. ⁽⁶⁾	Studies of assisted and induced phytoextraction of Hg in contaminated soils using mainly <i>Lepidium sativum L</i> . (watercress) in Poland	2006-2017
32 Zhang, X. ⁽⁵⁾	Source identification, spatial distribution, and impacts of heavy metal (Hg) pol- lution on agricultural soils in China	2007-2016

¹Refers to the number of articles published by the author.

🖄 Springer

Table 1 shows the authors in each cluster and their respective ranking (based on number of publications and citations) in the specified period. Of the 32 clusters identified in the co-authorship network, only eight (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, and 10) groups showed interconnection (Fig. 4), i.e., collaboration in research interests. They are concentrated in China, Europe, the USA, and Brazil with studies focused especially on Hg-contaminated areas or contamination Hg emission sources. Indeed, according to Table 1, the main research themes were soil-Hg concentration, Hg emission, and deposition (mainly in contaminated areas or close to hot spots of contamination). These research interests were seen by the oldest groups (since 1995). In contrast, more specific topics, such as the dynamics of soil-Hg in terrestrial biota, bioaccumulation, phytoremediation, genes of tolerant microorganisms, and isotopic fractionation, are topics addressed relatively recently. Such research trends can explain diversity of research interest of the groups that did not form interconnections; they make up the studies on more specific themes and areas. In these groups however, we noticed common research interest outside China, such as Brazil, French Guiana, Czech Republic, Italy, Spain, Slovakia, and Poland. Such groups addressed diverse topics such as interactions of Hg with soil invertebrates, influence of litter on the content of soil Hg, as well as the physical, chemical, and biological attributes of the soils.

The studies in China are more numerous than in other countries. They focused on Hg sources, concentrations, distribution, and flow in air/soil, as well as phytoextraction and geochemical behavior in soil and litterfall. These research interests are in line with the emergence of China's industrial activities and the various sources of Hg contamination (mining and/or industry) related to its accelerated economic growth. Furthermore, rice paddies (rice is the main staple in the Chinese diet), have been identified as important sites of MeHg production and a primary route of exposure for humans in the Hg mining areas (Zhao et al., 2016).

In Europe, legacy Hg mining was important to some countries (Spain and Slovenia). The studies addressed mobilization, speciation, influence on soil bacterial communities, and accumulation of Hg in soil, earthworms, and plants. Therefore, the studies focused mainly on areas surrounding the old cinnabar (HgS) mines in northern and southern Spain (Almadén). In Slovenia, the Idrija mine caused an increase in Hg in the sediment, soil, air, water, and biota compartments, in addition to occupational toxicity to exposed workers (Bavec et al., 2015). The aforementioned Hg mines were considered the two largest Hg emitters in the world (Ordóñez et al., 2011).

In the USA, mainly, a large number of the studies were done in areas not considered to be sources of Hg pollution, such as forest areas with research focusing on the flow of Hg and its air/surface exchange ratio. However, some studies addressed Hg emission in urban area soils (Gabriel et al., 2005). In Brazil, most of the studies were carried out in natural environments near ASGM in the Southeast of the country and in the Amazon region, and in agricultural soils (Buch et al., 2017; Hinton & Veiga, 2009; Lacerda et al., 2004); most of the research focused on Hg concentration in soil and litterfall, Hg speciation, and transport.

3.2 Analysis of Keywords and Citations

The analyzed publications captured 2,867 keywords as listed by the authors. After applying the criterion that the keyword should appear in at least ten publications, we ended up with 67 words that were further filtered to remove synonyms and unrelated terms. This procedure grouped 47 words with 323 links and 7 clusters. As shown in Fig. 5, three groups of main topics emerged. The main words, classified by frequency of occurrence in the title and abstract in articles, are listed in Table 2.

The analysis of the main keywords related to Hg in soil revealed seven groups; however, three main groups stood out with different focuses (Fig. 5). The largest group (n=15) focused on mercury pollution related to land use in urban soils, highlighting China prominence in the study of Hg associated with other toxic metals in agricultural soils and respective environment risk (Fig. 5). Indeed, China leads the ranking of research on soil Hg and appears frequently in the title and summary of studies (Table 2). In agricultural areas, when a greater source of pollution is not identified, the entry of Hg in these soils is associated with the use of some pesticides and fertilizers (Guo et al.,

Rank	Title and keywords	Frequency	
1	Mercury	767	
2	Soil	741	
3	Metals	322	
4	China	315	
5	Contaminated	158	
6	Pollution	134	
7	Risk	132	
8	Mining	110	
9	Agricultural	101	
10	Health	80	
11	Accumulation	79	
12	Forest	78	
13	Concentration	60	
14	Methylmercury	56	
15	Water	58	

 Table 2
 Keywords (including title and abstract) classified by frequency in articles dealing with mercury in soil

2019; Rutkowska et al., 2015; Sánchez-Bascones et al., 2017).

The second largest group (n=11) highlights the Amazon as an important study area. This area is considered a unique ecosystem of regional and global ecological relevance, where the long history of artisanal and small-scale gold mining (ASGM) has boosted environment Hg research (Bernardi et al., 2015; Moreno-Brush et al., 2016; Pinto, 2019). Also included in this group is the bioavailability of Hg in soil associated with phytoremediation. Its methylated form, MeHg, has also been associated with bioaccumulation in organisms, with studies on earthworms being the most frequent. In this group, the term "rice" is frequently used, reinforcing the importance of Hg in this food staple.

The third largest group (n=7) focused on mobilization, speciation, and the relationship of Hg with the organic matter in soil. This is because soil organic matter (SOM) is one of the biological factors that best interacts with Hg. This is due to soil ability to immobilize or make Hg more available (Angelovičová et al., 2015; Wu et al., 2017; Zhang et al., 2014).

Table 3 Ranking of the ten most cited articles among the analyzed publications

1991-2020					
Rank	Authors (year)	Cit ¹	Co-cit. ²	Journal	Impact factor (JCR)
1	Manta, DS; Angelone, M; Bellanca, A; Neri, R; Sprovieri M. (2002)	580	0	Science of the Total Environment	6.551
2	Chen, HY; Teng, YG; Lu, SJ; Wang, YY; Wang, JS. (2015)	310	60	Science of the Total Environment	6.551
3	Kalbitz K; Wennrich R. (1998)	285	7	Science of the Total Environment	6.551
4	Huang, SS; Liao, QL; Hua, M; Wu, XM; Bi, KS; et al. (2007)	278	43	Chemosphere	5.778
5	McLaughlin, MJ; Zarcinas, BA; Stevens, DP; Cook N. (2000)	256	3	Communications in Soil Science and Plant Analysis	0.767
6	Liu, XM; Song, QJ; Tang, Y; Li, WL; Xu, JM; et al. (2013)	245	21	Science of the Total Environment	6.551
7	Christoforidis, A; Stamatis N. (2009)	239	12	Geoderma	4.848
8	Tóth, G; Hermann, T; Da Silva, MR; Montan- arella L. (2016)	229	12	Environment International	7.577
9	Skyllberg, U; Bloom, PR; Qian, J; Lin, CM; Bleam, WF. (2006)	219	47	Environmental Science & Technology	7.864
10	Poissant, L; Casimir, A. (1998)	214	35	Atmospheric Environment	4.039
Total citations		2855	228		

Source: Research data. ¹ Cit: number of global citations is shown in the Citation column; ² Co-cit: Co-Citation represents the number of citations received in the 1,425 articles considered in the analysis at the time of data collection. *JCR*, Journal Citation Report.

The 35,611 references from the 1,425 articles in the database are listed in Table 3. The articles presented are the ones most cited in the studies considered for this study. The most cited top ten publications focused mainly on urban soil Hg contamination (Manta et al., 2002), its risk to human health (Chen et al., 2015; Liu et al., 2013), as well as contamination of agricultural soils (Huang et al., 2007; Tóth et al., 2016). In most of these articles, Hg is analyzed with other toxic metals. Also in the article that obtained the highest global citation, which lack of collaboration among the authors. Rossetto et al. (2018) raised up that sometimes citations happen as a result of friendly relationship among authors in order to increase the number of citations.

3.3 Research Strenghts, Limitations, and Challenge

Our study considered papers with the words "soil" and "mercury" in the title or in the abstract; manuscripts that did not fit the above condition but were of relevance to the topic were not recovered, among these may include studies that address Hg-soil-plant, configuring a deficit in this work. Additionally, there are other limitations worth mentioning: (a) articles published after December 2020 were not included (and also do not appear in the citations and networks); (b) the type of document recovered excluded manuscripts published in other languages, letters to the editor, and opinion articles, which may contain relevant information; (c) the minimum number of publications needed by authors to enter the co-authorship analysis (at least 29 times) may end up excluding recent research groups or more specific articles on Hg in the soil. The adopted selection criteria used to sieve through the chosen complex academic-intersection are limited, but the results undeniably reflect the state of the science. Thus, the challenges of reviewing studies of this nature are precisely to incorporate recent research groups in order to identify the focus that researchers are currently addressing. Nevertheless, the quality of the retrieved articles (as reflected by journals with a measured impact factor) can include information relevant to research monitoring in line with the efforts of Minamata Convention.

4 Concluding Remarks

Most research into soil-Hg is concentrated in countries with industrial activities in Asia (China), the EU (Spain, Slovenia, and Italy), and in the Americas (the USA and Brazil). The driving factors of soil-Hg research in China addressed the various sources of contamination associated with its accelerated development, whereas soil-Hg research in other countries was related to natural environments (Brazilian Amazon) and the Hg mining legacy in the EU. There is a deficit of publications in parts of the world where Hg pollution of the soil may result from mining activities. However, it is necessary to point out that review studies like this may end up not including more recent research groups, which can address research in areas that were not mentioned in this manuscript. Nevertheless, scientometric analysis of Hg in soils is useful to help achieve the goals of the Minamata Convention.

Author Contribution Optional: please review the submission guidelines from the journal whether statements are mandatory.

Data Availability Data transparency.

Code Availability Software application or custom code.

Declaration

Competing Interests The authors declare no competing interests.

Appendix

The top 10 co-cited articles on soil mercury research between 1991 and 2020.

- Manta, D. S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieri, M. (2002). Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the total environment*, 300(1–3), 229–243.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the total environment*, 512, 143–153.

- Kalbitz, K., Wennrich, R. (1998). Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Science of the total environment*, 209(1), 27–39.
- Huang, S. S., Liao, Q. L., Hua, M., Wu, X. M., Bi, K. S., Yan, C. Y., ... Zhang, X. Y. (2007). Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 67(11), 2148–2155.
- McLaughlin, M. J., Zarcinas, B. A., Stevens, D. P., Cook, N. (2000). Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11–14), 1661–1700.
- Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., ... Brookes, P. C. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: A multi-medium analysis. *Science of the Total Environment*, 463, 530–540.
- Christoforidis, A., & Stamatis, N. (2009). Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, 151(3–4), 257–263.
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment international*, 88, 299–309.
- Skyllberg, U., Bloom, P. R., Qian, J., Lin, C. M., Bleam, W. F. (2006). Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental science & technology*, 40(13), 4174–4180.
- Poissant, L., & Casimir, A. (1998). Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmospheric Environment*, 32(5), 883–893.7

References

Angelovičová, L., Bobuľská, L., & Fazekašová, D. (2015). Toxicity of heavy metals to soil biological and chemical properties in conditions of environmentally polluted area middle Spiš (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 10(1), 193–201.

- Ariya, P. A., Peterson, K., Snider, G., & Amyot, M. (2009). Mercury chemical transformation in the gas, aqueous and heterogeneous phases: State-of-the-art science and uncertainties. In N. Pirrone & R. Mason (Eds.), *Mercury fate* and transport in the global atmosphere (pp. 459–501). Springer.
- Bastos, W. R., Dórea, J. G., Bernardi, J. V. E., Lauthartte, L. C., Mussy, M. H., Hauser, M., et al. (2015). Mercury in muscle and brain of catfish from the Madeira river, Amazon, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 118, 90–97. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv. 2015.04.015.
- Bavec, Š, Gosar, M., Biester, H., & Grčman, H. (2015). Geochemical investigation of mercury and other elements in urban soil of Idrija (Slovenia). *Journal of Geochemical Exploration*, 154, 213–223. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.10.011.
- Bernardi, J. V. E., Neira, M. P., Manzatto, A. G., Holanda, I. B. B. de, Almeida, R. De, Bastos, W. R., et al. (2015). Aplicação da Análise Geoestatística para Modelagem Espacial do Mercúrio e Matéria Orgânica em Solos Florestais na Amazônia Ocidental. Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science, 4(3), 31–46. https:// doi.org/10.21664/2238-8869.2015v4i3.p31-46.
- Bezak, N., Mikoš, M., Borrelli, P., Alewell, C., Alvarez, P., Anache, J. A. A., ... Panagos, P. (2021). Soil erosion modelling: A bibliometric analysis. Environmental Research, 111087. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111087.
- Bonotto, D. M., Wijesiri, B., Vergotti, M., da Silveira, E. G., & Goonetilleke, A. (2018). Assessing mercury pollution in Amazon River tributaries using a Bayesian Network approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 166, 354–358. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.099.
- Bornmann, L., Leydesdorff, L. (2014). Scientometrics in a changing research landscape: Bibliometrics has become an integral part of research quality evaluation and has been changing the practice of research. *EMBO reports*, 15(12), 1228–1232, https://doi.org/10.15252/embr.20143 9608.
- Buch, A. C., Brown, G. G., Correia, M. E. F., Lourençato, L. F., & Silva-Filho, E. V. (2017). Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: Impact on earthworms. *Science of the Total Environment*, 589, 222–231. https://doi.org/10. 1016/j.scitotenv.2017.02.150.
- Burns, D. A., Woodruff, L. G., Bradley, P. M., Cannon, W. F. (2014). Mercury in the soil of two contrasting watersheds in the eastern United States. *PLoS ONE*, 9(2). https://doi. org/10.1371/journal.pone.0086855.
- Castilhos Ghisi, N., Zuanazzi, N. R., Fabrin, T. M. C., & de Oliveira, E. C. (2020). Glyphosate and its toxicology: A scientometric review. Science of The Total Environment, 139359. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139359
- Celik, E., Durmus, A., Adizel, O., & Uyar, H. N. (2021). A bibliometric analysis: What do we know about metals (loids) accumulation in wild birds? *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 10302–10334. https:// doi.org/10.1007/s11356-021-12344-8.
- Cesar, R. G., Egler, S. G., Polivanov, H., Castilhos, Z. C., De Castro Rodrigues, A. P., Araujo, P. C. (2008). Biodisponibilidade de metilmercùrio, zinco e cobre em distintas frações granuloétricas de solo contaminado utilizando

oligoquetas da espécie Eisenia andrei. Anuário do Instituto de Geociências, *31*(2), 33–41. http://www.ppegeo.igc. usp.br/index.php/anigeo/article/view/5380/4890.

- Chang, L. W. (1977). Neurotoxic effects of mercury A review. *Environmental Research*, 14(3), 329–373. https://doi.org/ 10.1016/0013-9351(77)90044-5.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., & Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. Science of the Total Environment, 512–513, 143– 153. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.025.
- Ci, Z., Zhang, X., & Wang, Z. (2012). Enhancing atmospheric mercury research in china to improve the current understanding of the global mercury cycle: The need for urgent and closely coordinated efforts. *Environmental Science and Technology*, 46, 5636–5642. https://doi.org/10.1021/ es300137y.
- Clarkson, T. W. (1997). The toxicology of mercury. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, *34*(3), 369–403. https://doi.org/10.1309/5hy1-v3ne-2lfl-p9mt.
- Feng, X., Wang, S., Qiu, G., Hou, Y., & Tang, S. (2005). Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China. *Journal of Geophysical Research*, 110, 1–12. https://doi.org/10.1029/2004JD005643.
- Fiorentino, J. C., Enzweiler, J., & Angélica, R. S. (2011). Geochemistry of mercury along a soil profile compared to other elements and to the parental rock: Evidence of external input. *Water, Air, and Soil Pollution, 221*, 63–75. https://doi.org/10.1007/s11270-011-0769-x.
- Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G., & Nelson, D. C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an ironreducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(1), 457–464. https://doi.org/10.1128/AEM.72.1. 457-464.2006.
- Gabriel, M. C., Williamson, D. G., Brooks, S., Zhang, H., & Lindberg, S. (2005). Spatial variability of mercury emissions from soils in a southeastern US urban environment. *Environmental Geology*, 48, 955–964. https://doi.org/10. 1007/s00254-005-0043-x.
- Gimbert, F., Perrier, F., Caire, A. L., & de Vaufleury, A. (2016). Mercury toxicity to terrestrial snails in a partial life cycle experiment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 3165–3175. https://doi.org/10.1007/ s11356-015-5632-y.
- Grimaldi, C., Grimaldi, M., & Guedron, S. (2008). Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes. *Science of the Total Environment*, 401, 121–129. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv. 2008.04.001.
- Guo, X., Sun, Q., Zhao, Y., & Cai, H. (2019). Identification and characterisation of heavy metals in farmland soil of Hunchun basin. *Environmental Earth Sciences*, 78(310), 1–11. https://doi.org/10.1007/s12665-019-8314-0.
- He, M., Tian, L., Braaten, H. F. V., Wu, Q., Luo, J., Cai, L. M., et al. (2019). Mercury–organic matter interactions in soils and sediments: Angel or devil? *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *102*(5), 621–627. https:// doi.org/10.1007/s00128-018-2523-1.
- Hinton, J. J., & Veiga, M. M. (2009). Using earthworms to assess Hg distribution and bioavailability in gold mining

soils. Soil and Sediment Contamination, 18, 512–524. https://doi.org/10.1080/15320380902978847.

- Huang, S. S., Liao, Q. L., Hua, M., Wu, X. M., Bi, K. S., Yan, C. Y., et al. (2007). Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 67, 2148–2155. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.043.
- Kalbitz, K., & Wennrich, R. (1998). Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Science of the Total Environment*, 209, 27–39. https://doi.org/10.1016/ S0048-9697(97)00302-1.
- Kasper, D., Botaro, D., Albuquerque Palermo, E., & Malm, O. (2007). Mercúrio em peixes - fontes e contaminação. *Oecologia Brasiliensis*, 11(2), 228–239. https://doi.org/ 10.4257/182.
- Lacerda, L. D., De Souza, M., & Ribeiro, M. G. (2004). The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*, 129, 247–255. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003. 10.013.
- Lin, Y., Larssen, T., Vogt, R. D., & Feng, X. (2010). Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province China. *Applied Geochemistry*, 25(1), 60–68. https:// doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.10.001.
- Liu, S., Wang, X., Guo, G., & Yan, Z. (2021). Status and environmental management of soil mercury pollution in China: A review. *Journal of Environmental Management*, 277, 111442. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020. 111442.
- Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., et al. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soilvegetable system: A multi-medium analysis. *Science of the Total Environment*, 463–464, 530–540. https://doi.org/ 10.1016/j.scitotenv.2013.06.064.
- Liu, Y.-R., Zheng, Y.-M., Shen, J.-P., Zhang, L.-M., & He, J.-Z. (2010). Effects of mercury on the activity and community composition of soil ammonia oxidizers. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(6), 1237–1244. https://doi.org/10.1007/s11356-010-0302-6.
- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Megharaj, M., & Naidu, R. (2016). Mercury inhibits soil enzyme activity in a lower concentration than the guideline value. *Bulletin of Envi*ronmental Contamination and Toxicology, 96(1), 76–82. https://doi.org/10.1007/s00128-015-1664-8.
- Mahbub, K. R., Krishnan, K., Naidu, R., & Megharaj, M. (2017). Mercury toxicity to Eisenia fetida in three different soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1261–1269. https://doi.org/10.1007/ s11356-016-7869-5.
- Manta, D. S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., & Sprovieri, M. (2002). Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily) Italy. *Science of the Total Environment*, 300(1–3), 229–243. https://doi. org/10.1016/S0048-9697(02)00273-5.
- Melendez-Perez, J. J., Fostier, A. H., Carvalho, J. A., Windmöller, C. C., Santos, J. C., & Carpi, A. (2014). Soil and biomass mercury emissions during a prescribed fire in the Amazonian rain forest. *Atmospheric Environment*, 96, 415–422. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.032.

- Moreno-Brush, M., Rydberg, J., Gamboa, N., Storch, I., & Biester, H. (2016). Is mercury from small-scale gold mining prevalent in the southeastern Peruvian Amazon? *Environmental Pollution*, 218, 150–159. https://doi.org/10. 1016/j.envpol.2016.08.038.
- Müller, A. K., Westergaard, K., Christensen, S., & Sørensen, S. J. (2002). The diversity and function of soil microbial communities exposed to different disturbances. *Microbial Ecology*, 44(1), 49–58. https://doi.org/10.1007/ s00248-001-0042-8.
- Obrist, D. (2007). Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? *Biogeochemistry*, 85(2), 119– 123. https://doi.org/10.1007/s10533-007-9108-0.
- Obrist, D., Johnson, D. W., Lindberg, S. E., Luo, Y., Hararuk, O., Bracho, R., et al. (2011). Mercury distribution across 14 U.S. forests. Part I: Spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils. *Environmental Science and Technology*, 45(9), 3974–3981. https://doi.org/10.1021/ es104384m.
- Ordóñez, A., Álvarez, R., Charlesworth, S., De Miguel, E., & Loredo, J. (2011). Risk assessment of soils contaminated by mercury mining, Northern Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 128–136. https://doi.org/10.1039/ c0em00132e.
- Peña-Rodríguez, S., Pontevedra-Pombal, X., Fernández-Calviño, D., Taboada, T., Arias-Estévez, M., Martínez-Cortizas, A., et al. (2012). Mercury content in volcanic soils across Europe and its relationship with soil properties. *Journal of Soils and Sediments*, 12, 542–555. https:// doi.org/10.1007/s11368-011-0468-7.
- Pinto, L. de C. M., Dórea, J. G., Bernardi, J. V. E., & Gomes, L. F. (2019). Mapping the evolution of mercury (Hg) research in the amazon (1991–2017): A scientometric analysis.*International Journal of Environmental Research* and Public Health, 16, 1–12. https://doi.org/10.3390/ijerp h16071111.
- Qiu, G., Feng, X., Wang, S., & Xiao, T. (2006). Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmuchang, Guizhou, southwestern China. *Science of the Total Environment*, 368(1), 56–68. https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.030.
- Rimmer, C. C., Miller, E. K., McFarland, K. P., Taylor, R. J., & Faccio, S. D. (2010). Mercury bioaccumulation and trophic transfer in the terrestrial food web of a montane forest. *Ecotoxicology*, *19*(4), 697–709. https://doi.org/10. 1007/s10646-009-0443-x.
- Rodenhouse, N. L., Lowe, W. H., Gebauer, R. L. E., McFarland, K. P., & Bank, M. S. (2019). Mercury bioaccumulation in temperate forest food webs associated with headwater streams. *Science of the Total Environment*, 665, 1125–1134. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02. 151.
- Rossetto, D. E., Bernardes, R. C., Borini, F. M., & Gattaz, C. C. (2018). Structure and evolution of innovation research in the last 60 years: Review and future trends in the field of business through the citations and co-citations analysis. *Scientometrics*, *115*(3), 1329–1363. https://doi.org/10. 1007/s11192-018-2709-7.
- Rutkowska, B., Murawska, B., Spychaj-Fabisiak, E., Różański, S., Szulc, W., & Piekut, A. (2015). Evaluation of the mercury content of loamy sand soil after long-term nitrogen

and potassium fertilization. *Plant, Soil and Environment,* 61(12), 537–543. https://doi.org/10.17221/584/2015-PSE.

- Sánchez-Báscones, M., Antolín-Rodríguez, J. M., Martín-Ramos, P., González-González, A., Bravo-Sánchez, C. T., & Martín-Gil, J. (2017). Evolution of mercury content in agricultural soils due to the application of organic and mineral fertilizers. *Journal of Soils and Sediments*, 17, 927–935. https://doi.org/10.1007/s11368-016-1622-z.
- Schuster, E. (1991). The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water, Air, & Soil Pollution, 56*(1), 667–680. https://doi.org/10.1007/BF003 42308.
- Skyllberg, U., Bloom, P. R., Qian, J., Lin, C.-M., & Bleam, W. F. (2006). Complexation of mercury (II) in soil organic matter – EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science & Technology*, 40, 4174–4180. https://doi.org/10.1021/es060 0577.
- Skyllberg, U., Xia, K., Bloom, P. R., Nater, E. A., & Bleam, W. F. (2000). Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. *Journal of Environmental Quality*, 29, 855–865. https://doi.org/10. 2134/jeq2000.00472425002900030022x.
- Small, H. (2003). Paradigms, citations, and maps of science: A personal history. *Journal of the American Society for Information Science and Technology*, 54(5), 394–399. https://doi.org/10.1002/asi.10225.
- Tan, S. W., Meiller, J. C., & Mahaffey, K. R. (2009). The endocrine effects of mercury in humans and wildlife. *Critical Reviews in Toxicology*, 39(3), 228–269. https://doi.org/10. 1080/10408440802233259.
- Teršič, T., Biester, H., & Gosar, M. (2014). Leaching of mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (Idrija area, Slovenia). *Geoderma*, 226–227(1), 213–222. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.02. 006.
- Tomiyasu, T., Matsuyama, A., Imura, R., Kodamatani, H., Miyamoto, J., Kono, Y., et al. (2012). The distribution of total and methylmercury concentrations in soils near the Idrija mercury mine, Slovenia, and the dependence of the mercury concentrations on the chemical composition and organic carbon levels of the soil. *Environmental Earth Sciences*, 65, 1309–1322. https://doi.org/10.1007/ s12665-011-1379-z.
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299–309. https://doi.org/10.1016/j. envint.2015.12.017.
- Tsui, M. T.-K., Liu, S., Brasso, R. L., Blum, J. D., Kwon, S. Y., Ulus, Y., et al. (2019). Controls of methylmercury bioaccumulation in forest floor food webs. *Environmental Science and Technology*, 53, 2434–2440. research-article. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06053.
- UN World Organization of the United Nations. (2017). UN News. Landmark UN-backed treaty on mercury takes effect. https://news.un.org/en/story/2017/08/563382landmark-un-backed-treaty-mercury-takes-effect#.WZtAC D6GOM9.

- van Eck, N. J., & Waltman, L. (2010). Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, 84(2), 523–538. https://doi.org/10. 1007/s11192-009-0146-3.
- Viswanath, A. A. C., & Varghese, G. K. (2016). Analysis of heavy metal distribution along road edges. *Eletronic Journal of Geotechnical Engineering*, 21, 4215–4221. http:// www.ejge.com/2016/Ppr2016.0359ma.pdf.
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D., Sorial, G. A., & Timberlake, D. (2004). Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - A literature review. *Environmental Pollution*, 131(2), 323–336. https://doi.org/ 10.1016/j.envpol.2004.01.010.
- Wang, W., & Driscoll, C. T. (1995). Patterns of total mercury concentrations in Onondaga Lake New York. *Envi*ronmental Science and Technology, 29(9), 2261–2266. https://doi.org/10.1021/es00009a016.
- Wu, F., Liu, H., Zhang, M., Ma, W., Huang, X., Liu, S., & Dai, J. (2017). Adsorption characteristics and the effect of dissolved organic matter on mercury (II) adsorption of various soils in China. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 26(2), 157–170. https://doi.org/10. 1080/15320383.2017.1258688.
- Zhang, M., Wang, R., Guo, W., Xue, T., & Dai, J. (2014). Mercury (II) adsorption on three contrasting Chinese soils treated with two sources of dissolved organic matter: I.

Langmuir and Freundlich isotherm evaluation. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(1), 49–62, https://doi.org/10.1080/15320383.2013. 772092.

- Zhao, L., Anderson, C. W. N., Qiu, G., Meng, B., Wang, D., & Feng, X. (2016). Mercury methylation in paddy soil: Source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province China. *Biogeosciences*, *13*(8), 2429–2440. https://doi.org/10.5194/bg-13-2429-2016.
- Zhou, J., Feng, X., Liu, H., Zhang, H., Fu, X., Bao, Z., et al. (2013). Examination of total mercury inputs by precipitation and litterfall in a remote upland forest of Southwestern China. *Atmospheric Environment*, 81, 364–372. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.010.
- Zhu, J., Yang, D., Fu, R., Wang, W., Guo, X., & Yao, H. (2012).Hormetic effects of mercury on survival of Eisenia fetida (Oligochaeta) Jiang. *International Conference On Civil Engineering And Urban Planning*, 299–307. https:// doi.org/10.1061/9780784412435.055.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

RESEARCH ARTICLE



Mercury distribution in organisms, litter, and soils of the Middle Araguaia floodplain in Brazil

Iara Oliveira Fernandes¹ · Lucas Cabrera Monteiro² · Vinícius Lima de Miranda³ · Ygor Oliveira Sarmento Rodrigues¹ · Daphne Heloisa de Freitas Muniz¹ · Ésio de Castro Paes⁴ · José Vicente Elias Bernardi¹

Received: 28 December 2022 / Accepted: 29 January 2024 © The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

Abstract

Mercury (Hg) is a chemical element that, depending on its concentration, may become toxic to living organisms due to the ability of Hg to bioaccumulate in food chains. In this study, we collected samples of soil, litter, and organisms in the Middle Araguaia floodplain, Brazil. Total mercury (THg) concentrations in litter were significantly higher (p < 0.0001) than that in soil, ranging from 10.68 ± 0.55 to 48.94 ± 0.13 and 20.80 ± 1.07 to $55 \cdot 19 \pm 1.59$ ng g⁻¹, respectively. Total mercury concentration levels in soil showed a linear, inversely proportional relationship with soil organic matter (SOM) contents and soil pH, consistent with the geochemical behavior of chemical elements in flooded environments. Ten orders of organisms were identified, and the average THg concentrations determined in their bodies were up to 20 times higher than those in soil and litter. We found a significant linear relationship between the levels of THg in litter and those found in soil organisms, thereby allowing the prediction of THg concentration levels in soil organisms through the analysis of litter at the sample units. The different dynamics and feeding habits of soil organisms and the concentration of THg in soil organisms may be influenced by the river's course. This study provides evidence of the bioaccumulation of THg in soil organisms in the floodplain of the Middle Araguaia River, an important river basin in the Brazilian savanna.

Keywords Soil arthropods \cdot Hg in arthropods \cdot Chemical pollution \cdot Brazilian savanna \cdot Bioaccumulation factor \cdot Trophic level

Responsible Editor: Philippe Garrigues

☐ Iara Oliveira Fernandes iara158@gmail.com

> Lucas Cabrera Monteiro lcabreramonteiro@gmail.com

Vinícius Lima de Miranda viniciuslimabio@gmail.com

Ygor Oliveira Sarmento Rodrigues dunn.not@gmail.com

Daphne Heloisa de Freitas Muniz daphneemuniz@gmail.com

Ésio de Castro Paes esiocastro@hotmail.com

José Vicente Elias Bernardi bernardi@unb.br

- ¹ Graduate Program in Environmental Sciences, Faculty UnB Planaltina, University of Brasília, Planaltina, Distrito Federal 73345-010, Brazil
- ² Graduate Program in Ecology, Institute of Biological Sciences, University of Brasília, Brasília, Distrito Federal 70910-900, Brazil
- ³ Graduate Program in Zoology, Institute of Biological Sciences, University of Brasília, Brasília, Distrito Federal 70910-900, Brazil
- ⁴ Graduate Program in Soils and Plant Nutrition, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brazil

Introduction

Mercury (Hg) is an element that binds to soil particles in many forms and with different constituents when deposited on the Earth's surface (Lin et al. 2010). This element can become a pollutant, acquiring chemical forms of high mobility and high bioaccumulative power (Henriques et al. 2013; Mahbub et al. 2017). An environmental concern that resulted in the Minamata Convention, a legally binding global treaty that aims to control the production, use, and release of Hg into the environment worldwide (Gustin et al. 2016) and has boosted scientific research seeking to understand the distribution of this element in different environmental compartments, including the soil (Fernandes et al. 2021).

In soil, Hg can undergo a methylation process through sulfate- and iron-reducing bacteria (Fleming et al. 2006), where Hg²⁺ converts to methylmercury (MeHg), an organometallic that bioaccumulates and biomagnifies along food chains (Kasper et al. 2007). Bioaccumulation is a process in which a chemical substance is absorbed and accumulates in an organism through direct exposure to the environment or the diet. The process is measured using an index called bioaccumulation factor—BAF (Ivanciuc et al. 2006). The index is key to understanding the ecological risks of persistent, bioaccumulative, and toxic chemicals, such as persistent organic pollutants (Burkhard et al. 2010) and chemical elements (Anderson et al. 2013), including total and organic Hg (Henriques et al. 2013; Abeysinghe et al. 2016).

In soil, Hg binds strongly to soil organic matter (SOM), which can affect the chemical speciation, solubility, mobility, and toxicity of this element (He et al. 2019; Száková et al. 2016) because SOM is closely related to MeHg formation by accelerating microbial activity (Tomiyasu et al. 2012, 2017; Zhao et al. 2018). This process occurs due to the high affinity of Hg with the humic substances of the SOM (Miretzky et al. 2005), composed mainly of carboxylic, phenolic, and thiol functional groups (Ritchie and Perdue 2003; Liu et al. 2019). Humic acids provide multiple reactive sites for Hg²⁺ binding, favoring covalent bonds with reduced sulfur atoms (Reis et al. 2015). Hence, the binding of Hg with SOM involves at least one sulfur-containing functional group (Palmieri et al. 2006; Skyllberg et al. 2000; Száková et al. 2016). Mercury sulfide (HgS), for example, is the main Hg precipitate (Higueras et al. 2003), providing bioavailable nanoparticles for Hg methylating microorganisms (Graham et al. 2012). Therefore, determining SOM and sulfur (S) content in soil can improve the understanding of Hg mobility and its consequent availability for bioaccumulation. In addition, measuring soil pH, an important mediating parameter of chemical reactions, is necessary, especially because of the pH effect on SOM (Jardim 2014).

Many studies have addressed the dynamics and bioaccumulation of Hg in aquatic ecosystems (Amaro et al. 2014; Hacon et al. 1997; Mason et al. 1996; Pestana et al. 2019; Richard et al. 2002), but Hg dynamics in terrestrial ecosystems is still not well understood. Nevertheless, it has already been shown that the degree of efficiency of MeHg bioaccumulation in the food chain of aquatic ecosystems is nearly equivalent to terrestrial ecosystems (Tsui et al. 2019).

Litter, which plays an important role as a sink of Hg in the environment (Buch et al. 2015; Ma et al. 2017; Zhou et al. 2018), and soil fauna are major compartments in ecological networks that can shed light on Hg dynamics in soil (Mahbub et al. 2017). The incorporation of MeHg into litter by detritivores and invertebrate predators, such as centipedes and spiders that prey on detritivores, is a direct pathway by which Hg moves to the next trophic level (Osborne et al. 2011).

Worldwide, metal bioaccumulation in arthropods, such as ants, spiders, grasshoppers, beetles, and earthworms, has been widely studied (Butt et al. 2018; Da Silva et al. 2016; Khan et al. 2017). However, studies on Hg dynamics in these animal communities are scarce. However, the few available reveal influences at the biological and ecological level that represent a toxicological threat to these insects, whose population decreases yearly due to chemical pollution (Cardoso et al. 2020; Hernández et al. 2022). Moreover, there is still little research that specifically studies the bioaccumulation of Hg in arthropods in natural environments; such studies are generally carried out using earthworms in a controlled environment (Álvarez et al. 2018; Da Silva et al. 2016; He et al. 2018; Rieder et al. 2011; Zhang et al. 2009).

The flood dynamics in plains control the exchange of chemical elements, organic matter, and organisms at the aquatic-terrestrial interface (Wantzen et al. 2016). Along these lines, the seasonal flood pulse favors the lateral transport of Hg associated with the suspended particulate matter (Maia et al. 2009; Frohne and Rinklebe 2013), increasing the bioavailability of Hg in the environment (Marrugo-Negrete et al. 2017; Lino et al. 2019), and representing potential risks to plants and animals. This effect is pronounced in soils in areas close to rivers, where the input of inorganic Hg and organic carbon favors the methylation process (Frohne et al. 2012; Howie et al. 2018), in addition to the sulfate reduction and formation of acids in floodplain soils during long-lasting floods (Poot et al. 2007).

The Araguaia River flows through the Amazon Rainforest and Cerrado (Brazilian Savanna). The Cerrado biome is a hotspot for biodiversity conservation due to the high level of species endemism and increasing habitat loss (Myers et al. 2000; Mittermeier et al. 2011). Among the global hotspots, the Cerrado was the second with the most significant loss of native area in recent decades (Kong et al. 2021). This phenomenon is also observed in the Araguaia River basin, which is undergoing a large-scale degradation process, mainly due to deforestation for cattle ranching and agriculture (Pelicice et al. 2021). Recent studies have indicated the influence of anthropogenic activities, such as deforestation and forest fires, on the aquatic ecosystems of the Middle Araguaia (Monteiro et al. 2023a, b; Moraes et al. 2023a, b). However, there is no information on Hg concentrations and bioaccumulation in the Araguaia floodplain terrestrial ecosystems.

The Araguaia River is home to the most extensive remaining wetlands in the Cerrado biome. When the region is flooded, the river forms a floodplain in the Middle Araguaia region (Valente et al. 2013). The flood dynamics in plains control the exchange of chemical elements, organic matter, and organisms at the aquatic-terrestrial interface (Wantzen et al. 2016). Along these lines, the seasonal flood pulse favors the lateral transport of Hg associated with the suspended particulate matter (Maia et al. 2009; Frohne and Rinklebe 2013), increasing the bioavailability of Hg in the environment (Marrugo-Negrete et al. 2017; Lino et al. 2019) and representing potential risks to plants and animals. This effect is pronounced in soils in areas close to rivers, where the input of inorganic Hg and organic carbon favors the methylation process (Frohne et al. 2012; Howie et al. 2018), in addition to the sulfate reduction and formation of acids in floodplain soils during long-lasting floods (Poot et al. 2007). Thus, understanding Hg cycling in terrestrial environments is essential when studying bioaccumulation in organisms in different regions, thereby elucidating behavior, natural concentration, and anthropic contributions.

In this study we evaluated total mercury concentration (THg) in soil, litter, and soil organisms, aiming to answer the following questions: (i) Is there a difference in THg concentrations between soil and litter? (ii) Do concentrations of organic matter, sulphur (S) and pH influence THg concentrations in soil? (iii) Do THg concentrations in soil and litter impact THg concentrations in soil organisms? (iv) Is there a pattern of THg bioaccumulation among the different soil organisms taxa? We hypothesize that there is a significant difference in THg levels between the assessed compartments (soil and litter) due to the influence of the soil's physico-chemical parameters on Hg availability. Furthermore, our central hypothesis is that soil and litter concentrations can predict THg concentrations in organisms.

Methodology

Study area

The Araguaia River flows 2110 km across four Brazilian states: Goiás, Mato Grosso, Tocantins, and Pará. The Middle Araguaia is the largest hydrological segment of the Araguaia River, formed by a well-developed alluvial plain that extends over 1,160 km (Fig. 1). The Middle Araguaia alluvial plain is located in a large intracratonic quaternary sedimentary basin (Valente and Latrubesse 2012), draining in low altitudes over Precambrian and Late Cenozoic sedimentary rocks (Latrubesse et al. 2009). This region receives the main tributaries of the Araguaia River and is responsible for transporting high loads of sandy sediments (Latrubesse et al. 2009), forming accreted banks and marginal dyke deposits in the margins (Bayer and Zancopé 2014).

According to the Köppen climate classification, the Araguaia River Basin is located in the tropical climate zone, with a predominantly Aw climate (tropical with dry winter), characterized by the typical seasonality of Cerrado areas: a dry season (April to October), and a rainy season (November to March) (Alvares et al. 2013). The average annual rainfall in our study area varies between 1460 and 1720 mm/year, with the greatest concentration of rainfall from November to March (Gomes et al. 2022). The significant variations in precipitation rates between the seasonal seasons control the flooding dynamics, characterizing the Middle Araguaia as a wetland with low amplitude monomodal water level fluctuation (Junk et al. 2014).

The flood dynamics shape plant phenology, with four successional vegetation units well defined in the area: (i) pioneer herbaceous, (ii) tree-shrub layer, (iii) tree layer, and (iv) anthropogenic, referring to areas with any degree of human intervention (Latrubesse and Stevaux 2007). According to the socioeconomic ecological zoning of the State of Mato Grosso (Seplan 2018), the predominant soil classes in the Middle Araguaia region are ferrasols, cambisols, plinthosols, gleysols, and fluvisols.

Sample collection

Soil, litter, and organisms were sampled during the dry period (July 7 to 11, 2019) in the Middle Araguaia River floodplain near the municipality of Cocalinho, Mato Grosso state, Brazil. Sampling was carried out at 11 sampling points in the tree-shrub layer situated in marginal dykes, characterized by open forest and dense shrub phytophysiognomies, and five sampling points in the permanent preservation area of a farm (Fazenda Landi), a seasonally flooded polyspecific forest (Figs. 1 and 2).

Litter samples were collected manually (1 m^2) , and deformed soil samples were collected at a depth of 0.0–0.2 m using a Dutch auger. The soil classes sampled were Haplic Gleysol on the marginal dykes and Red-Yellow Argisol in the Fazenda Landi permanent preservation area. The litter and soil samples were placed separately in plastic bags until subsequent processing and analysis.



Fig. 1 Location map of the sampling points in the alluvial plain of the Middle Araguaia River in Cocalinho, Mato Grosso state, Brazil

Organisms were collected using pitfall traps to sample organisms between the leaf litter and the soil (Weaver et al. 1994). The adapted TSBF (Tropical Soil Biology and Fertility) method was also used, which consisted of the manual collection of organisms from the litter (Anderson et al. 1989). In both capture methods, the organisms found at each sampling point were immersed in a 70% alcohol solution in glass containers, previously sterilized, and sent to the laboratory, where they were separated. Their taxonomy was identified according to the entomology manual by Borror and Delong (1988) and with an electronic microscope. Then, the samples were frozen and stored until further processing. The organisms were lyophilized and macerated using a crucible and an agate pestle. The litter and soil samples were dried in an oven at 65° C (Raj et al. 2017; Chen et al. 2023). Then, the litter was ground and packed in glass containers, while the soil was sieved through 2 mm mesh to standardize the finer particles.

Mercury analysis

Quantitative determination of total mercury (THg) was carried out at the Laboratory of Analytical and Environmental Chemistry at the Institute of Chemistry of the University of Brasília. The calibration curves were performed using standards of 0.5, 1, 5, 10, 20, 30, and 40 mg L⁻¹ from a standard mercury solution with 1000 mg L⁻¹ of 10% Hg HNO₃, in addition to a blank sample (only distilled water). The calibration curve was determined based on a simple linear regression between the mass of mercury injected into the equipment (aliquots from 1 to 80 ng) (dependent variable) and the absorbance area of each aliquot (independent



Fig. 2 a Tree layer in the permanent preservation area of the farm; b tree-shrub layer on the banks of the Araguaia River in Brazil; c litter from the farm area; and d litter from the banks of the Araguaia River in Brazil

variable), with an average coefficient of determination of 0.999.

Quantification was performed using a portable equipment Lumex (RA-915+), specific for THg analysis by atomic absorption spectrophotometry coupled to a pyrolysis chamber (Pyro-915). The samples were weighed on a precision scale (soil and litter ~ 200 mg; organisms ~ 15 mg) and introduced into the pyrolysis chamber to dissociate the mercury compounds, thus enabling their reading and interpretation (Sholupov et al. 2004). Hence, this equipment does not require the chemical extraction of Hg from samples. All readings were within the limit of quantification (0.32 ng) and limit of detection (0.095 ng) according to the calibration curve, with a maximum relative standard deviation < 10%. The analytical method was validated by quantifying THg in the certified reference materials NIST 2709a (San Joaquin soil) for mineral samples and DORM-2 (Dogfish Muscle) for organic samples, and obtained a recovery of 109.6% and 92.5%, respectively.

Analysis of sulfur and organic matter and pH in the soil

Soil organic matter (SOM) contents were determined through the product of total soil organic carbon (TOC) contents by the factor 1.724 (Teixeira et al. 2017). To analyze TOC, wet oxidation of organic matter with potassium dichromate in a sulfuric medium was carried out using as

the energy source the heat resulted from sulfuric acid and/ or heating. Excess dichromate after oxidation was titrated with a standard ferrous ammonium sulfate solution (Teixeira et al. 2017). The pH was quantified in soil: distilled water solution, in a 1:2.5 ratio, using a potentiometer with a combined glass electrode (Teixeira et al. 2017).

Total sulfur (S) concentrations were determined by the monobasic calcium phosphate extraction method (Embrapa Solos 1997; Nogueira and Souza 2005). For extraction, 3.0 g of air-dried fine soil was transferred to 50-mL tubes, followed by the addition of 15 mL of the extracting solution $Ca(H_2PO_4)^2$. H_2O (500 mg/L of phosphorus). The tubes were shaken for 30 min in a horizontal shaker at 100 rpm. Then, about 0.15 g of activated carbon was added to each tube and then shaken for 3 min. The tubes were centrifuged at 10,000 rpm for 10 min. The supernatant was filtered and read by inductively coupled argon plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), iCAP 6000 series, *Thermo Scientific*, USA (Embrapa Solos 1997; Nogueira and Souza 2005).

BAF calculation

Bioaccumulation factor (BAF) was calculated using Eq. 1 (Cortet et al. 1999).

$$BAF = \frac{C_{animal}}{C_{environment or food}}$$
(1)

where C_{animal} is THg concentration in the animal's dry weight (ppm); $C_{environment or food}$ is THg concentration in litter or soil (dry weight). The higher the BAF value, the greater the level of bioaccumulation of the element, with BAF values greater than 1 indicating transfer in the food chain.

Statistical analysis

The data were subjected to the Shapiro-Wilk normality test. Differences in THg concentration between compartments were detected using the Wilcoxon-Mann-Whitney test. The relationship between THg concentrations and soil parameters (S, SOM, and pH) was evaluated using multiple regression. No transformations were performed on the data because the original data met the assumptions of homoscedasticity and normality of residues. The predictive power of each independent variable was assessed by the coefficient of determination partitioned by averaging over orders (R^2_{partial}) . Two simple linear regression models were performed to identify which compartment had the highest predictive power of THg levels in organisms: (i) THg in organisms vs. THg in litter, and (ii) THg in organisms vs. THg in soil. The data were transformed into a Napierian logarithm (ln) for this analysis.

Hierarchical cluster analysis (HCA) was used to order the trophic levels, forming groups of more homogeneous organisms, using BAF as a basis, with the highest predictive power determined by linear regression (highest R^2). The cluster was performed with Euclidean dissimilarity measure through the complete linkage method. The agreement between the Euclidean distance matrix and the dendrogram (graphical representation) was evaluated by the cophenetic correlation coefficient (CCC). The analyses were performed using the XLSTAT 2019.3.2.61397 software (Addinsoft 2019).

Results

Soil and litter

Mercury (Hg) concentration in soil and litter compartments ranged from 10.68 to 48.94 ng g^{-1} for soil (0.0–0.2 m) and 20.80 to 55.19 ng g^{-1} for litter (Table 1).

The highest THg concentrations in the compartments were observed at points in the Permanent Preservation Area of the farm (12, 13, 14, 15, and 16), an area with a large amount of litter due to denser vegetation when compared to the points at the riverbanks (Fig. 2). There was a significant difference (p < 0.0001) between THg concentrations in soil and litter (Fig. 3). Only the soil THg concentration at point 15 appeared as an outlier.

 Table 1
 Mean concentration of HgT in soil and litter samples in the

 Middle Araguaia study area in Brazil

Sampling points *	Soil	Litter		
	$Ng g^{-1}$			
P1	14.40 ± 0.17	45.13 ± 2.23		
P2	10.66 ± 0.55	32.57 ± 1.31		
Р3	13.76 ± 0.45	27.25 ± 2.08		
P4	19.44 ± 0.41	33.57 ± 3.17		
P5	10.85 ± 0.28	37.93 ± 1.84		
P6	14.75 ± 0.14	24.22 ± 4.08		
P7	14.99 ± 0.23	25.99 ± 1.65		
P8	10.68 ± 0.99	20.80 ± 1.07		
Р9	15.52 ± 0.21	31.36 ± 2.38		
P10	13.66 ± 0.18	24.86 ± 1.11		
P11	18.00 ± 0.15	33.66 ± 2.05		
P12	22.65 ± 0.10	40.76 ± 2.40		
P13	27.24 ± 0.40	33.41 ± 1.20		
P14	22.31 ± 0.05	55.19 ± 1.59		
P15	48.94 ± 0.13	40.74 ± 0.28		
P16	21.92 ± 0.90	45.26 ± 1.37		

*According to the geographic location of Fig. 1

Multiple regression results indicated a significant relationship between THg and soil parameters $(R^2 = 0.74; F_{3.12} = 15.12; p = 0.0002)$. Soil organic matter $(R^2_{partial} = 0.528, b = -0.003, p = 0.0003)$ and pH $(R^2_{partial} = 0.131, b = -0.005, p = 0.0006)$ showed linear relationships inversely proportional to soil THg concentration values. There was no significant relationship between sulfur (S) and THg values (p > 0.05) (Fig. 4).



Fig. 3 THg concentration (ng g⁻¹) in soil and litter compartments in the Middle Araguaia study area in Brazil (Wilcoxon-Mann-Whitney test at p <0.0001). *Outlier identified at point 15 (soil), located in the PPA of the farm



Results

Soil organisms

We could identify the species down to the order level for all organisms and to the family level for the order Coleoptera and subfamily level for the order Hymenoptera. We found 10 orders of organisms in the collected samples. The highest mean concentrations of THg were found in the orders Araneae, Mantodea, and Opiliones, wich are organisms with predatory feeding habits (Table 2). The relationship between the levels of THg in organisms and THg levels in soil and litter compartments was linear. The soil compartment had a strong relationship with organisms, with a high coefficient of determination ($R^2 = 0.911$; F = 544.79; p = 0.0001) and high predictive power of THg concentration levels in organisms (Fig. 5).

When the litter compartment was used as an independent variable, the coefficient of determination ($R^2 = 0.964$; F = 1431.49; p = 0.0001) was higher than that found when the soil compartment was used as the independent variable. Similarly, the predictive power was greater for litter,

 Table 2
 Identification to the order and family levels and average concentration of THg in organisms found in the Middle Araguaia study area in Brazil

Order	Classification	THg (ng g ⁻¹)	Common name	Eating habits ²	Function in the ecosystem ²
Araneae	-	733.14	Spider	Predator	Regulatory effect on the soil Community; soil quality indicator
Blattodea	-	306.81	Cockroach	Saprophagous	Fragmentation of organic matter
Coleoptera	Cerambycidae ¹ Tenebrionidae ¹ Curculionidae ¹	420.03	Beetle	Phytophagous, predators or Saprophagous	Fragmentation of organic matter
Dermaptera	-	382.25	Earwig	Saprophagous or predators	Fragmentation of organic matter
Hymenoptera	Formicidae ³ (Ectatominae; Ponerinae; Myrmicinae)	335.94	Ant	Predators or phytophagous	Soil structure and transport of Organic matter from the surface to deeper layers in the soil
Hemiptera	_	396.28	Beetle	Phytophagous or beneficial predators	Fragmentation of organic matter
Lepidoptera	-	455.29	Moth	Phytophagous	Fragmentation of vegetables
Mantodea	_	900.96	Praying mantis	Predators	Fragmentation of organic matter
Orthoptera	⁴ Ensifera	342.99	Cricket	Omnivores	Fragmentation of vegetables
Oplliones	_	929.96	Opiliones (harvest spider)	Predators or saprophagous	Fragmentation of organic matter

¹Family classification

²As described by Melo et al. (2009), Moço et al. (2005), and Godé et al. (2015)

³Classification of subfamilies

⁴Suborder classification

Fig. 5 Linear regression of THg concentrations in soil organisms concerning THg concentrations in soil. Relationship between measured THg concentrations in organisms and Hg concentrations predicted by regression in soil organisms in Brazil's Middle Araguaia study area

Fig. 6 Linear regression of THg concentrations in soil organisms concerning Hg concentrations in litter. Relationship between measured THg concentrations in organisms and Hg concentrations predicted by regression in soil organisms in the Middle Araguaia study area in Brazil



with the graph comparing predicted values and observed values showing smaller dispersions when compared to that estimated for soil, with some points outside the confidence interval (Fig. 6).

by the order Hymenoptera, and the third was also represented by the order Orthoptera (Table 3 in the Appendix).

According to the results, the regression formula generated using litter compartment as the independent variable can predict with 95% confidence and 96.4% precision the concentrations of THg in soil organisms found at the sample units, such formula originating an equation with the same confidence interval and precision (Eq. 2).

$$ln(THg_{organisms}) = -1.435 + 2.068 \ ln(THg_{litter})$$

$$THg_{organisms} = e^{-1.435} \times THg_{litter}^{2.068}$$
(2)

Similar to the prediction analysis, hierarchical clustering analysis demonstrated that the matrix of organisms resulted in a cophenetic correlation coefficient higher with litterbased BAF (0.864) than soil-based BAF (0.788).

Three different trophic guilds formed by groups of arthropods can be seen in Fig. 7. Several orders were grouped in the first guild (Appendix Table 3); however, the order Orthoptera represented the average BAF value, which represented this group. The second trophic guild was represented

Discussion

Soil and litter

Total Hg (THg) concentrations are within the range of values found in natural soils, between 15 and 182 ng g⁻¹ (Carvalho et al. 2019), and in soils considered undisturbed in the Brazilian Cerrado, on average 90 ng g⁻¹ (Rodrigues et al. 2022). The THg values in the soil were much lower than those reported by other studies in floodplains of other regions of the world, such as in the Sinú River Basin in Colombia — 0.050 to 0.410 ppm — and East fork Poplar Creek in the USA— up to 3000 ppm (Barnett et al. 1997; Marrugo-Negrete et al. 2017). Thus, it is inferred that the Middle Araguaia floodplain, despite the high degree of human interference (Martins et al. 2021), revealed THg concentrations within the expected range for natural environments.

The highest concentration of Hg in litter occurs due to stomatal uptake (leaf pores) (Risch et al. 2012), while litterfall (dry deposition) is one of the main transport routes



Fig. 7 Dendrogram of the hierarchical grouping of soil organisms* collected in the Middle Araguaia study area in Brazil based on THg concentration in the organisms and the litter-based bioaccumulation factor (BAF) (ccc=0.864). *Organisms are specified in Appendix Table 3

of Hg to the soil in forest environments (Wang et al. 2016). There are no significant anthropogenic sources in our study area, such as industrial emissions; however, a study carried out in the Amazon indicated that forest fires could potentially change atmospheric Hg emission patterns on both regional and global scales (Crespo-Lopez et al. 2021).

In recent years, there has been a significant increase in fire occurrences in the Araguaia River Basin, with approximately 580,000 hectares of forest areas burned in the municipality of Cocalinho between 2017 and 2019 (Projeto MapBiomas 2021). Forest fires may be the main source of Hg to the atmosphere in our study area. Furthermore, tourist activities in the Middle Araguaia may represent a diffuse source of Hg. During periods of drought, beaches are formed on the river's main channel, and tourists travel on boats equipped with two-stroke gasoline or diesel engines, whose gases and particulate matter resulting from combustion have been identified as potential local sources of Hg (Landis et al. 2007).

Although many studies have shown a positive correlation between the levels of SOM and Hg, mainly due to Hg affinity with S present in organic compounds (Hammerschmidt et al. 2008; Palmieri et al. 2006), we found a linear, inversely proportional relationship between SOM contents and THg concentrations in the soil. Such behavior is associated with our study area, which is subject to flooding and SOM deposition. In these environments, organic matter is fermented, releasing large amounts of low molecular weight organic compounds, which can complex with Hg, which, depending on the compound's characteristics, can accelerate Hg methylation in soils, favoring Hg leaching with the reduction of the water table (He et al. 2019; Melo and Alleoni 2009).

Once transformed into MeHg, Hg also becomes more available to plants and organisms, as shown by studies in wetland sediments, where the processes that occur in SOM promote favorable conditions for Hg methylation (Marvin-DiPasquale et al. 2014; Windham-Myers et al. 2014). Similar behavior was also observed by Araújo et al. (2019) in a study carried out on contaminated mangrove soils in the northeast of the country, where the results on bioaccumulation pointed to a possible retention of Hg in plant roots.

on the bioaccumulation factor (BAF) in the Middle Araguaia study area in Brazil Order Sample* Group BAF of the group Orthoptera 25 C1 8.99 Hymenoptera 48 C2 22.13

C3

30.68

Table 4 Order of organisms* representing each group formed based

*According to Fig. 7 and Table 3 in the Appendix

54

Likewise, THg concentration levels were inversely proportional to soil pH values. In these environments, the geochemical dynamics of the elements are different, mainly due to the anaerobic and reducing conditions during the flooding period (Ker et al. 2015). Thus, in a reducing environment, Hg can be reduced, remaining in the soil solution. Furthermore, during the reduction reactions, there is a consumption of H⁺, raising soil pH, especially in acidic soils (Jardim 2014).

Soil organisms

Orthoptera

Our results reinforce the hypothesis raised in the previous section that THg may have been transformed into MeHg, increasing Hg bioavailability. In the analyzed organisms, the average concentration of THg showed values up to 20 times greater than those found in soil and litter (Tables 1 and 2). Total mercury concentrations in the organisms were above 115.13 ng.g⁻¹, and the highest average concentrations (above 700 ng g^{-1}) were found in the orders Araneae, Oplliones, and Mantodea, which have predatory eating habits (Table 4). The THg concentrations were higher than those found in studies with organisms of the same orders but carried out in temperate forests in the USA, with THg concentrations in the range of 1 to 173 ng g^{-1} (Rimmer et al. 2010) and 44.7 \pm 10.0 ng g⁻¹(Wyman et al. 2011). As in the Middle Araguaia River floodplain, these studies were carried out in locations far from active sources of Hg contamination.

In the floodplain of the tributary of the Shenandoah River in Virginia, in the USA, an area similar to our study, the average Hg concentration in the order Araneae was 1240 ng g^{-1} (Cristol et al. 2008), a higher concentration than that reported here. However, as described in the study, the river received a load of industrial mercury sulfate for years (Cristol et al. 2008). It is important to point out that a large part of the THg present in the order Araneae can be found as MeHg, a highly bioavailable form that can promote the biomagnification of Hg in the food chain because these invertebrates are a source of food for

some species of birds (Hernández et al. 2022; Taylor and Cristol 2015).

The trophic transfer between adjacent ecosystems can lead to the export of aquatic mercury to terrestrial habitats, as shown in a study in riparian areas in Japan, where organic materials produced in the river channel, in the riparian area and the surrounding terrestrial area, were mixed at the carnivorous trophic level of riverine spiders (Akamatsu et al. 2004). In the South River floodplain in the USA, Hg deposited in the soil during past floods progressively moved through the floodplain's food web to predatory birds (Newman et al. 2011). Thus, the concentration of THg in the order Araneae in the Middle Araguaia floodplain may impact higher trophic levels and may also be influenced by the course of the river, requiring further studies of Hg dynamics in the aquatic environment of this region.

In addition to the effects on adjacent trophic levels, the exposure of these organisms to Hg causes toxicological damage in these communities, an issue that has recently been explored with more emphasis by researchers due to the reduction in insect communities observed in recent years, mainly caused by the increase in chemical pollution (Maillard et al. 2022; Hernández et al. 2022). In the order Orthoptera, the toxicological effects range from prolongation of the nymphal stage to insect mortality (Malakar et al. 2009), and the order Blattodea may have the mobility reduced up to the point of mortality (Piccoli et al. 2020). Thus, studies focused on population size, diversity, and toxicology still need to be carried out in the community of soil organisms in the Middle Araguaia floodplain in order to measure the probable impact of Hg on these populations.

The linear behavior of the THg content ratio between soil organisms and litter demonstrates how this compartment strongly influences the concentrations of Hg in the surrounding biota. This is because the dynamics of Hg in this compartment play an important role in the biogeochemical process of Hg, acting as the main pathway for Hg deposition in soils (Wang et al. 2016; Zhou et al. 2018). Moreover, it is in the soil compartment where the decomposition interface of organic matter is located, making it a complex environment. In soil, highly species-specific differences in Hg levels are found during decomposition, which depends on the types of litter, thereby influencing Hg emission, retention, and sorption in soil environments (Pokharel and Obrist 2011; Yang et al. 2007).

The soil biota matrix obtained a higher cophenetic correlation coefficient with litter-based BAF, which demonstrates that in addition to the organisms' feeding habits (Zhang et al. 2012), the surrounding environment exerts a great influence
on the accumulation of Hg in food chains of terrestrial invertebrates. In general, our results indicate the formation of trophic guilds in the sample units (Fig. 7).

It is known that the feeding habits of insects that inhabit the soil can be considered an explanatory factor in the accumulation of Hg in insects' tissues. An example is generalist insects, which can be exposed to high amounts of Hg when feeding on emerging insects (Yung et al. 2019). However, in addition to the fact that the feeding habits of these insects are very diverse, varying according to the environment, knowledge on them is limited (Rodenhouse et al. 2019), especially in specific places such as floodplains.

According to the taxonomy of the organisms identified in this study, the feeding habits are diverse (Table 4). The ants of the subfamily Ponerinae, for example, feed on other important predatory insects (Borror et al. 1989), while the subfamily Ecatatomminae are diurnal generalist predator ants that have the habit of collecting the corpses of other insects and other animals for food, with a preference for medium to large prey, including other species of Formicidae, but also other insects such as Coleoptera, Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, and Orthoptera (Fowler et al. 1991; Delabie et al. 2007).

The Coleoptera order feeds on plant and animal matter so that they can be herbivores, carnivores, or detritivores; others feed on mold or fungi, and a few are parasites (De Lima et al. 2010). Cerambycidae are essentially phytophagous, feeding on green parts, flowers, nectar, pollen, ripe fruits, and bark of various plant species (Marinoni et al. 2001). Such a family meets some requirements for an efficient environmental bioindicator, which stands out in the group's monophyly and specificity in environmental and behavioral relationships (Maia et al. 2003). Tenebrionidae is part of the group of detritivores and Curculionidae of herbivores (Marinoni et al. 2001; De Lima et al. 2010).

There is then a complexity in the food chain of these organisms, therefore, we infer that BAF calculated based on the concentration of THg is a strong indicator that can design the trophic guilds of these organisms because their habit varies according to the environment and available resources. Furthermore, our study showed that litter can accurately predict the THg levels in soil organisms at the studied sampling units.

Research limitations and challenges

We observed a strong significant linear correlation between the levels of THg in litter and THg found in soil organisms, which, through the bioaccumulation factor (BAF), indicated the migration of this element to this biotic compartment, consequently entering the trophic chain of these organisms. This is an important finding for the scientific community in the quest to fulfill the objectives of the Minamata Convention, as it is the first study to investigate mercury concentrations in the soil biota in the region of the Middle Araguaia River. However, it is important to highlight that the sample area used to collect litter and organisms was small and may not encompass all the diversity of organisms. Thus, this finding constitutes a limitation of our study but does not reduce the relevance of findings, so the increase in the sample area and collection periodicity are challenges to be faced in future research in the region of the Middle Araguaia River to consolidate the information from this study.

Conclusions

Total mercury (THg) concentrations in the Middle Araguaia River floodplain litter are higher than in soils. Thus, as an organic compartment, litter acts as an important pathway for transporting Hg from the air to the surface. In addition, we found a negative relationship between the THg contents of soils and SOM and pH, which indicates a reduction of Hg in the anaerobic environment and possible formation of complexes with SOM, turning into MeHg, thereby increasing Hg mobility to other compartments, where it can be taken up by plants and retained in organisms and/or leached into aquatic environments.

We infer that THg may have become more available to biota since the average concentrations of THg in organisms were up to 20 times higher than those in soil and litter. Thus, considering the bioaccumulation of Hg in these organisms, we recommend that studies focused on population size, diversity and toxicology be carried out on soil organisms in the floodplain of the Middle Araguaia River to measure Hg's likely impact on these populations.

The concentrations of THg found in the order Araneae may be an important transport route of THg to larger food chains, as these organisms are a food source for some bird species. On the other hand, due to the characteristic dynamics of the floodplains and feeding habits, the THg concentration of these organisms may be influenced by the course of the river, requiring studies of the Hg dynamics in the aquatic environment of the region.

The matrix of soil organisms resulted in a greater correlation with litter-based BAF. The formation of trophic guilds was confirmed, so BAF is a strong indicator of trophic level in the sample units.

Appendix

Samples	Sampling points	Order	BAF	Class
55	P7	Araneae	19.05	C3
54	P13	Orthoptera	20.44	
51	P10	Hymenoptera	20.54	
52	P9	Opiliones	22.91	
53	P13	Hymenoptera	23.55	
45	P16	Orthoptera	26.27	C2
46	P2	Lepidopetera	28.84	
47	P13	Araneae	29.65	
50	P7	Coleoptera	29.90	
48	P7	Hymenoptera	31.20	
49	P10	Orthoptera	33.80	

Author contribution All authors contributed to the conception and design of the study. Material preparation, data collection and analysis were carried out by Iara Oliveira Fernandes, Lucas Cabreira Monteiro, Vinícius Lima de Miranda, Ygor Oliveira Sarmento Rodrigues; Daphne Heloisa de Freitas Muniz and Ésio de Castro Paes and José Vicente Elias Bernardi. The first draft of the manuscript was written by Iara Oliveira Fernandes and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding This work was supported by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) (a doctoral grant). The author Iara Oliveira Fernandes received research support from CAPES.

Data availability Not applicable.

Declarations

Compliance with ethical standards Not applicable.

Consent to participate Not applicable.

Consent to publish Not applicable.

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Abeysinghe KS, Yang XD, Goodale E, Anderson CW, Bishop K, Cao A, ..., Qiu G (2016) Total mercury and methylmercury concentrations over a gradient of contamination in earthworms living in rice paddy soil. Environ Toxicol Chem 36(5):1202–1210. https:// doi.org/10.1002/etc.3643
- Addinsoft A (2019) XLSTAT statistical and data analysis solution. Long Island, NY, USA

Akamatsu F, Hideshige TODA, Okino T (2004) Food source of riparian spiders analyzed by using stable isotope ratios. Ecol Res 19(6):655–662

River floodplain, according to hierarchical grouping based on the	Table	3 Classifica	tion of org	ani	sms collected	l in the Mi	iddle A	ragi	ıaia
	River BAF r	floodplain, nedian	according	to	hierarchical	grouping	based	on	the

BAF media	an			
Samples	Sampling points	Order	BAF	Cl
35	P4	Coleoptera	2.55	C
36	P9	Blattodea	3.48	
37	P9	Orthoptera	4.56	
38	P9	Coleoptera	4.80	
39	P14	Coleoptera	4.80	
43	P10	Araneae	5.11	
44	P3	Coleoptera	5.16	
42	P314	Hymenoptera	5.21	
40	P314	Orthoptera	5.77	
41	P10	Coleoptera	5.83	
8	P415	Lepidopetera	5.84	
6	P5	Hemiptera	6.13	
7	P5	Hemiptera	6.70	
3	P1	Hymenoptera	7.19	
4	P9	Hymenoptera	7.36	
5	P1	Orthoptera	7.50	
1	P1	Coleoptera	7.57	
2	P16	Hymnoptera	7.67	
14	P11	Coleoptera	7.83	
15	P2	Coleoptera	8.05	
16	P16	Hemiptera	8.37	
18	P2	Orthoptera	8.71	
17	P2	Coleoptera	8.82	
19	P8	Hymenoptera	8.83	
13	P16	Coleoptera	9.07	
12	P16	Coleoptera	9.25	
9	P16	Coleoptera	9.54	
10	P16	Araneae	9.95	
11	P14	Mantodea	10.08	
34	P10	Lepidopetera	10.18	
32	P1	Hymenoptera	10.32	
33	P1	Orthoptera	10.65	
31	P15	Hymenoptera	10.78	
28	P3	Hymenoptera	11.01	
29	P5	Dermaptera	12.40	
30	P8	Blatodea	12.81	
27	P3	Orthoptera	13.29	
25	P5	Orthoptera	13.68	
26	P4	Hymenoptera	13.76	
22	P15	Coleoptera	14.28	
23	P13	Mantodea	14 59	
24	P3	Orthoptera	14.90	
20	P5	Hymenoptera	15.48	
21	P2	Orthoptera	15.40	
<u>~1</u>	1 4	отпорита	15.05	

- Alvares CA, Stape JL, Sentelhas PC, de Moraes Gonçalves JL, Sparovek G (2013) Köppen's climate classification map for Brazil. Meteorol Z 22(6):711–728
- Álvarez CR, Jiménez-Moreno M, Bernardo FG, Martín-Doimeadios RR, Nevado JB (2018) Using species-specific enriched stable isotopes to study the effect of fresh mercury inputs in soil-earthworm systems. Ecotoxicol Environ Saf 147:192–199
- Amaro CSO, Junior DR, da Silva MCF, da Silva Lima AA, Santos GDFS, Pinheiro MDCN (2014) Concentração de mercúrio total (Hg-T) em peixes comercializados em diferentes períodos sazonais no Mercado do Ver-o-Peso, Belém, Estado do Pará. Brasil. Revista Pan-Amazônica de Saúde 5(1):8–8
- Anderson JM, Ingram JSI (eds) (1989) Tropical soil biology and fertility (p. 171). CAB international, Wallingford
- Anderson RH, Farrar DB, Zodrow JM (2013) Terrestrial metals bioavailability: a comprehensive review and literature-derived decision rule for ecological risk assessment. Hum Ecol Risk Assess Int J 19(6):1488–1513
- Araújo PRM, Biondi CM, do Nascimento, C. W. A., da Silva, F. B. V., & Alvarez, A. M. (2019) Bioavailability and sequential extraction of mercury in soils and organisms of a mangrove contaminated by a chlor-alkali plant. Ecotoxicol Environ Saf 183:109469
- Barnett MO, Harris LA, Turner RR, Stevenson RJ, Henson TJ, Melton RC, Hoffman DP (1997) Formation of mercuric sulfide in soil. Environ Sci Technol 31(11):3037–3043
- Bayer M, de Campos Zancopé MH (2014) Ambientes sedimentares da planície aluvial do rio Araguaia. Revista Brasileira de Geomorfologia 15(2). https://doi.org/10.20502/rbg.v15i2.414
- Borror DJ, Delong DM (1988) Introdução ao estudo dos insetos. São Paulo, Edgard Bluchet Ltda, p 653
- Borror DJ, Triplehorn CA, Johnson NF (1989) An introduction to the study of insects (No. Ed. 6). Saunders college publishing
- Buch AC, Correia MEF, Teixeira DC, Silva-Filho EV (2015) Characterization of soil fauna under the influence of mercury atmospheric deposisition in Atlantic Forest, Rio de Janeiro, Brazil. J Env Sci 32:217–227
- Burkhard LP, Cook PM, Lukasewycz MT (2010) Direct application of biota-sediment accumulation factors. Environ Toxicol Chem 29(1):230–236
- Butt A, Rehman K, Khan MX, Hesselberg T (2018) Bioaccumulation of cadmium, lead, and zinc in agriculture-based insect food chains. Environ Monit Assess 190(12):698
- Cardoso P, Barton PS, Birkhofer K, Chichorro F, Deacon C, Fartmann T, Samways MJ (2020) Scientists' warning to humanity on insect extinctions. Biol Conserv 242:108426
- Carvalho GS, Oliveira JR, Curi N, Schulze DG, Marques JJ (2019) Selenium and mercury in Brazilian Cerrado soils and their relationships with physical and chemical soil characteristics. Chemosphere 218:412–415
- Chen C, Huang JH, Li K, Osterwalder S, Yang C, Waldner P, Feng X (2023) Caracterização isotópica da troca atmosfera-folha de mercúrio e troca atmosfera-solo em uma floresta de coníferas subalpinas suíça. Ciênc Tecnol Ambiental 57(42):15892–15903
- Cortet J, Gomot-De Vauflery A, Poinsot-Balaguer N, Gomot L, Texier C, Cluzeau D (1999) The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. Eur J Soil Biol 35(3):115–134
- Crespo-Lopez ME, Augusto-Oliveira M, Lopes-Araújo A, Santos-Sacramento L, Takeda PY, de Matos Macchi B, do Nascimento JLM, Maia CSF, Lima RR, Arrifano GP (2021) Mercury: What can we learn from the Amazon?. Environ Int 146:106223. https:// doi.org/10.1016/j.envint.2020.106223
- Cristol DA, Brasso RL, Condon AM, Fovargue RE, Friedman SL, Hallinger KK, ..., White AE (2008) The movement of aquatic mercury through terrestrial food webs. Science 320(5874):335–335. https://doi.org/10. 1126/science.1154082

- Da Silva E, Nahmani J, Lapied E, Alphonse V, Garnier-Zarli E, Bousserrhine N (2016) Toxicity of mercury to the earthworm Pontoscolex corethrurus in a tropical soil of French Guiana. Appl Soil Ecol 104:79–84
- De Lima RL, Andreazze R, de Almeida Andrade HT, Pinheiro MPG (2010) Riqueza de famílias e hábitos alimentares em Coleoptera capturados na fazenda da EMPARN-Jiqui Parnamirim/rn. Entomo Brasilis 3(1):11–15
- Delabie JHC, Alves HSR, França VC, Martins PTA, Nascimento IC (2007) Biogeografia das formigas predadoras do gênero Ectatomma (Hymenoptera: Formicidae: Ectatomminae) no leste da Bahia e regiões vizinhas. Agrotrópica 19:13–20
- Embrapa Solos (Centro Nacional de Pesquisa de Solos) (1997) Manual de métodos e análise de solo. 2 ed. Rio de Janeiro. http://www. infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/330804
- Fernandes IO, Gomes LF, Monteiro LC, Dórea JG, Bernardi JVE (2021) A scientometric analysis of research on world mercury (Hg) in soil (1991–2020). Water Air Soil Pollut 232(7):254
- Fleming EJ, Mack EE, Green PG, Nelson DC (2006) Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. Appl Environ Microbiol 72(1):457–464
- Fowler HG, Forti LC, Brandão CRF, Delabie JHC, Vasconcelos HL (1991) Ecologia nutricional de formigas, p. 131-223. In Panizzi AR e Parra JRP (eds.), Ecologia nutricional de insetos e suas implicações no manejo de pragas, Editora Manole e CNPq, São Paulo, 359
- Frohne T, Rinklebe J (2013) Biogeochemical fractions of mercury in soil profiles of two different floodplain ecosystems in Germany. Water Air Soil Pollut 224:1–17
- Frohne T, Rinklebe J, Langer U, Du Laing G, Mothes S, Wennrich R (2012) Biogeochemical factors affecting mercury methylation rate in two contaminated floodplain soils. Biogeosciences 9(1):493–507
- Godé L, Zefa E, Costa MKM, Chamorro-Rengifo J (2015) Gafanhotos, Grilos e Esperanças (Orthoptera) da Reserva Biológica de Pedra Talhada. In: Studer A, Nusbaumer L, Spichiger R (eds) Biodiversidade da Reserva Biológica de Pedra Talhada. Boissiera, Alagoas, Pernambuco - Brasil, pp 251–265. https://norde sta.anitastuder.org/wp-content/uploads/2020/08/Biodiv_PT_ BR_6.6.6.pdf
- Gomes DJC, Nascimento MMM, Pereira FM, Dias GFM, Meireles RR, Souza LGN, de Picanço ARS, Ribeiro HMC (2022) Flow variability in the Araguaia River Hydrographic Basin influenced by precipitation in extreme years and deforestation. Revista Brasileira De Ciências Ambientais (RBCIAMB) 57(3):451–466. https://doi.org/10.5327/Z2176-94781358
- Graham AM, Aiken GR, Gilmour CC (2012) Dissolved organic matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions. Environ Sci Technol 46(5):2715–2723
- Gustin MS, Evers DC, Bank MS, Hammerschmidt CR, Pierce A, Basu N, ..., Selin N (2016) Importance of integration and implementation of emerging and future mercury research into the Minamata Convention. Environ Sci Technol 50(6):2767–2770. https://doi. org/10.1021/acs.est.6b00573
- Hacon S, Rochedo ER, Campos RR, Lacerda LD (1997) Mercury exposure through fish consumption in the urban area of Alta Floresta in the Amazon Basin. J Geochem Explor 58(2–3):209–216
- Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF, Balcom PH, Visscher PT (2008) Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor. Mar Chem 109(1–2):165–182
- He C, Arizono K, Ji H, Yakushiji Y, Zhang D, Huang K, Ishibashi Y (2018) Comparison of mercury and methylmercury bioaccumulation in earthworms (Bimastus parvus) native to landfill-leachatecontaminated forest soil. J Toxicol Sci 43(7):459–471

- He M, Tian L, Braaten HFV, Wu Q, Luo J, Cai LM, Meng JH, Lin Y (2019) Mercury-Organic Matter Interactions in Soils and Sediments: Angel or Devil? Bull Environ Contam Toxicol 102(5):621–627. https://doi.org/10.1007/s00128-018-2523-1
- Henriques B, Rodrigues SM, Coelho C, Cruz N, Duarte AC, Römkens PFAM, Pereira E (2013) Risks associated with the transfer of toxic organo-metallic mercury from soils into the terrestrial feed chain. Environ Int 59:408–417
- Hernández CAR, Pérez MRV, Razo-Soto I, Martínez FDB, Yáñez LC (2022) Mercury entomotoxicology. Chemosphere 311(Pt 1):136965. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136965
- Higueras P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S (2003) A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district Spain. J Geochem Explor 80(1):95–104
- Howie MG, Jackson AK, Cristol DA (2018) Spatial extent of mercury contamination in birds and their prey on the floodplain of a contaminated river. Sci Total Environ 630:1446–1452
- Ivanciuc T, Ivanciuc O, Klein DJ (2006) Modeling the bioconcentration factors and bioaccumulation factors of polychlorinated biphenyls with posetic quantitative super-structure/activity relationships (QSSAR). Mol Diversity 10(2):133–145
- Jardim WF (2014) Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais. Quim Nova 37:1233–1235
- Junk WJ, Piedade MTF, Lourival R, Wittmann F, Kandus P, Lacerda LD, Bozelli RL, Esteves FA, Nunes da Cunha C, Maltchik L, Schöngart J, Schaeffer-Novelli Y, Agostinho AA (2014) Brazilian wetlands: their definition, delineation, and classification for research, sustainable management, and protection. Aquatic Conserv: Mar Freshw Ecosyst 24:5–22. https://doi.org/10.1002/ aqc.2386
- Kasper D, Botaro D, Palermo EFA, Malm O (2007) Mercúrio em peixes-fontes e contaminação. Oecologia Brasiliensis 11(2):228–239
- Ker JC, Curi N, Schaefer CEGR, Vidal-Torrado P (2015) Pedologia: fundamentos. Viçosa: SBCS, 2012. 343p
- Khan SR, Singh SK, Rastogi N (2017) Heavy metal accumulation and ecosystem engineering by two common mine site-nesting ant species: implications for pollution-level assessment and bioremediation of coal mine soil. Environ Monit Assess 189(4):195
- Kong X, Zhou Z, Jiao L (2021) Hotspots of land-use change in global biodiversity hotspots. Resour Conserv Recycl 174:105770
- Landis MS, Lewis CW, Stevens RK, Keeler GJ, Dvonch JT, Tremblay RT (2007) Ft. McHenry tunnel study: source profiles and mercury emissions from diesel and gasoline powered vehicles. Atmos Env 41(38):8711–8724
- Latrubesse EM, Stevaux JC (2007) Características físico-bióticas e problemas ambientais associados à planície aluvial do rio Araguaia Brasil Central. Revista Geociências-UNG-Ser 5(1):65–73
- Latrubesse EM, Amsler ML, de Morais RP, Aquino S (2009) The geomorphologic response of a large pristine alluvial river to tremendous deforestation in the South American tropics: The case of the Araguaia River. Geomorphology 113(3–4):239–252
- Lin Y, Larssen T, Vogt RD, Feng X (2010) Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province China. Appl Geochem 25(1):60–68
- Lino AS, Kasper D, Guida YS, Thomaz JR, Malm O (2019) Total and methyl mercury distribution in water, sediment, plankton and fish along the Tapajós River basin in the Brazilian Amazon. Chemosphere 235:690–700
- Liu P, Ptacek CJ, Blowes DW (2019) Mercury complexation with dissolved organic matter released from thirty-six types of biochar. Bull Environ Contam Toxicol 103:175–180
- Ma M, Du H, Wang D, Sun T, Sun S, Yang G (2017) The fate of mercury and its relationship with carbon, nitrogen and bacterial

communities during litter decomposing in two subtropical forests. Appl Geochem 86:26–35

- Mahbub KR, Krishnan K, Naidu R, Andrews S, Megharaj M (2017) Mercury toxicity to terrestrial biota. Ecol Ind 74:451–462
- Maia ACD, Iannuzzi L, Nobre CEB, Albuquerque CMR (2003) Padrões locais de diversidade de Cerambycidae (Insecta, Coleoptera) em vegetação de caatinga. In: Leal IR, Tabarelli M, Silva JMC (eds) Ecologia e Conservação da Caatinga. Recife, Ed. Universitária da UFPE, pp 391–433
- Maia PD, Maurice L, Tessier E, Amouroux D, Cossa D, Pérez M, Rhéault I (2009) Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes. Sci Total Environ 407(23):6073–6084. https://doi.org/10.1016/j.scito tenv.2009.08.015
- Maillard F, Pflender S, Heckman KA, Chalot M, Kennedy PG (2022) Fungal necromass presents a high potential for Mercury immobilization in soil. Chemosphere 311(Part 1): 136994. https:// doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136994
- Malakar C, Ganguly A, Sarkar A, Haldar P (2009) Effects of mercury on development of Oxya fuscovittata (Marschall)(Orthoptera: Acrididae). J Orthoptera Res 18(2):159–164
- Marinoni RC, Ganho NG, Monné ML, Mermudes JRM (2001) Hábitos alimentares em Coleoptera Ribeirão Preto. Editora Holos
- Marrugo-Negrete J, Pinedo-Hernández J, Díez S (2017) Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. Environ Res 154:380–388
- Martins PR, Sano EE, Martins ES, Vieira LC, Salemi LF, Vasconcelos V, Júnior AFC (2021) Terrain units, land use and land cover, and gross primary productivity of the largest fluvial basin in the Brazilian Amazonia/Cerrado ecotone: the Araguaia River basin. Appl Geogr 127:102379
- Marvin-DiPasquale M, Windham-Myers L, Agee JL, Kakouros E, Kieu LH, Fleck JA, ..., Stricker CA (2014) Methylmercury production in sediment from agricultural and non-agricultural wetlands in the Yolo Bypass, California, USA. Sci Total Environ 484:288–299. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.098
- Mason RP, Reinfelder JR, Morel FMM (1996) Bioaccumulation of mercury and methylmercury. Oceanogr Lit Rev 2(43):197
- Melo VF, Alleoni LRF (2009) Química e mineralogia do solo: parte I - conceitos básicos. Viçosa - MG: SBCS, v.1. pp 427–504
- Melo FV, Brown GG, Constantino R, Louzada JN, Luizão FJ, de Morais JW, Zanetti R (2009) A importância da meso e macrofauna do solo na fertilidade e como bioindicadores. Biologia do Solo. Boletim Informativo da SBCS | janeiro - abril | 39–42
- Miretzky P, Bisinoti MC, Jardim WF, Rocha JC (2005) Factors affecting Hg (II) adsorption in soils from the Rio Negro basin (Amazon). Quim Nova 28:438–443. https://doi.org/10.1590/ S0100-40422005000300014
- Mittermeier RA, Turner WR, Larsen FW, Brooks TM, Gascon C (2011) Global biodiversity conservation: the critical role of hotspots. Biodiversity hotspots: distribution and protection of conservation priority areas. Berlin, Heidelberg:Springer, Berlin Heidelberg pp 3–22
- Moço MKDS, Gama-Rodrigues EFD, Gama-Rodrigues ACD, Correia MEF (2005) Caracterização da fauna edáfica em diferentes coberturas vegetais na região norte fluminense. Rev Bras Ciênc Solo 29(4):555–564
- Monteiro LC, Vieira LCG, Bernardi JVE, de Castro Moraes L, Rodrigues YOS, de Souza JPR, ..., Dórea JG (2023a) Ecological risk of mercury in bottom sediments and spatial correlation with land use in Neotropical savanna floodplain lakes, Araguaia River, Central Brazil. Environ Res 238:117231. https://doi.org/ 10.1016/j.envres.2023.117231
- Monteiro LC, Vieira LCG, Bernardi JVE, Bastos WR, de Souza JPR, do Nascimento Recktenvald MCN ... de Souza JR (2023b) Local

and landscape factors influencing mercury distribution in water, bottom sediment, and biota from lakes of the Araguaia River floodplain, Central Brazil. Sci Total Environ 908:168336. https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168336

- Moraes LC, Bernardi JVE, de Souza JPR, Portela JF, Vieira LCG, Sousa Passos CJ, ..., Dorea JG (2023a) Sediment mercury, geomorphology and land use in the Middle Araguaia River Floodplain (Savanna Biome, Brazil). Soil Syst 7(4):97. https://doi.org/ 10.3390/soilsystems7040097
- Moraes LC, Bernardi JVE, de Souza JPR, Portela JF, Pereira HR, de Oliveira Barbosa H... Dórea JG (2023b) Mercury contamination as an indicator of fish species' trophic position in the Middle Araguaia River, Brazil. Toxics 11(11), 886
- Myers N, Mittermeier RA, Mittermeier CG, Da Fonseca GA, Kent J (2000) Biodiversity hotspots for conservation priorities. Nature 403(6772):853–858
- Newman MC, Xu X, Condon A, Liang L (2011) Floodplain methylmercury biomagnification factor higher than that of the contiguous river (South River, Virginia USA). Environ Pollut 159(10):2840–2844
- Nogueira ADA, Souza GB (2005) Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos. Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos
- Osborne C, Evers D, Duron M, Schoch N, Yates D, Buck D, Lane OP, Franklin J (2011) Mercury contamination within terrestrial ecosystems in New England and Mid-Atlantic states: profiles of soil, invertebrates, songbirds, and bats. Rep. Biodiversity Research Institute, Gorham, Maine. pp 2011–09
- Palmieri HE, Nalini HA Jr, Leonel LV, Windmöller CC, Santos RC, de Brito W (2006) Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais Brazil. Sci Total Env 368(1):69–78
- Pelicice FM, Agostinho AA, Akama A, Andrade Filho JD, Azevedo-Santos VM, Barbosa MVM, ..., Zuanon J (2021) Large-scale degradation of the Tocantins-Araguaia River basin. Environ Manag 68:445–452. https://doi.org/10.1007/s00267-021-01513-7
- Pestana IA, Bastos WR, Almeida MG, Mussy MH, Souza CM (2019) Methylmercury in environmental compartments of a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. Chemosphere 215:758–765
- Piccoli BC, Alvim JC, Da Silva FD, Nogara PA, Olagoke OC, Aschner M, ..., Rocha JB (2020) High level of methylmercury exposure causes persisted toxicity in Nauphoeta cinerea. Environ Sci Pollut Res 27:4799–4813. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06989-9
- Pokharel AK, Obrist D (2011) Fate of mercury in tree litter during decomposition. Biogeosciences 8(9):2507–2521
- Poot A, Gillissen F, Koelmans AA (2007) Effects of flow regime and flooding on heavy metal availability in sediment and soil of a dynamic river system. Environ Pollut 148(3):779–787
- Projeto MapBiomas Coleção 2 do MapBiomas Fogo (2021). public data. License CC-BY-SA. Accessed 9 Feb 2024: https://brasil. mapbiomas.org/produtos/ https://doi.org/10.58053/MapBiomas/ VJIJCL
- Raj D, Chowdhury A, Maiti SK (2017) Ecological risk assessment of mercury and other heavy metals in soils of coal mining area: a case study from the eastern part of a Jharia coal field, India. Hum Ecol Risk Assess Int J 23(4):767–787
- Reis AT, Coelho JP, Rucandio I, Davidson CM, Duarte AC, Pereira E (2015) Thermo-desorption: a valid tool for mercury speciation in soils and sediments? Geoderma 237:98–104
- Richard S, Arnoux A, Cerdan P, Reynouard C, Horeau V, Vigouroux R (2002) Influence of the setting up of a man-made lake on mercury levels in the flesh of fish in a neotropical habitat: the s innamary river (French Guiana). Rev Écol (terre Vie) 57:59–76

- Rieder SR, Brunner I, Horvat M, Jacobs A, Frey B (2011) Accumulation of mercury and methylmercury by mushrooms and earthworms from forest soils. Environ Pollut 159(10):2861–2869
- Rimmer CC, Miller EK, McFarland KP, Taylor RJ, Faccio SD (2010) Mercury bioaccumulation and trophic transfer in the terrestrial food web of a montane forest. Ecotoxicology 19(4):697–709
- Risch MR, DeWild JF, Krabbenhoft DP, Kolka RK, Zhang L (2012) Litterfall mercury dry deposition in the eastern USA. Environ Pollut 161:284–290
- Ritchie JD, Perdue EM (2003) Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. Geochim Cosmochim Acta 67(1):85–96
- Rodenhouse NL, Lowe WH, Gebauer RL, McFarland KP, Bank MS (2019) Mercury bioaccumulation in temperate forest food webs associated with headwater streams. Sci Total Environ 665:1125–1134
- Rodrigues YO, Dórea JG, Landim PMB, Bernardi JVE, Monteiro LC, de Souza JPR, de Souza JR (2022) Mercury spatiality and mobilization in roadside soils adjacent to a savannah ecological reserve. Environ Res 205:112513. https://doi.org/10.1016/j. envres.2021.112513
- Seplan, Secretaria de Estado de Planejamento e Coordenação Geral (2018) Zoneamento Socioeconômico Ecológico do Estado de Mato Grosso.Brasil. Available at: http://seplag.mt.gov.br/ index.php?pg=ver&id=2524&c=97> Accessed 09 Feb 2024
- Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, Mashyanov N, Stroganov A (2004) Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. Fuel Process Technol 85(6–7):473–485
- Skyllberg U, Xia K, Bloom PR, Nater EA, Bleam WF (2000) Binding of mercury (II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. J Environ Qual 29(3):855–865
- Száková J, Burešová A, Praus L, García-Sánchez M, Holečková Z, Gabriel J, ..., Tlustoš P (2016) The response of mercury (Hg) transformation in soil to sulfur compounds and sulfur-rich biowaste application. Environ Earth Sci 75:584. https://doi.org/10. 1007/s12665-016-5387-x
- Taylor CE, Cristol DA (2015) Tissue mercury concentrations and survival of tree swallow embryos, nestlings and young adult females on a contaminated site. Bull Environ Contam Toxicol 95(4):459–464
- Teixeira PC, Donagemma GK, Fontana A, Teixeira WG (2017) Manual de métodos de análise de solo. Embrapa, Rio de Janeiro, p 573
- Tomiyasu T, Kodamatani H, Imura R, Matsuyama A, Miyamoto J, Akagi H, ..., Horvat M (2017) The dynamics of mercury near Idrija mercury mine, Slovenia: horizontal and vertical distributions of total, methyl, and ethyl mercury concentrations in soils. Chemosphere 184:244–252. https://doi.org/10.1016/j.chemo sphere.2017.05.123
- Tomiyasu T, Matsuyama A, Imura R, Kodamatani H, Miyamoto J, Kono Y, ..., Horvat M (2012) The distribution of total and methylmercury concentrations in soils near the Idrija mercury mine, Slovenia, and the dependence of the mercury concentrations on the chemical composition and organic carbon levels of the soil. Environ Earth Sci 65:1309–1322. https://doi.org/10.1007/ s12665-011-1379-z
- Tsui MT, Liu S, Brasso RL, Blum JD, Kwon SY, Ulus Y ... Finlay JC (2019) Controls of methylmercury bioaccumulation in forest floor food webs. Env Sci Tech 53(5), 2434–2440
- Valente CR, Latrubesse EM (2012) Fluvial archive of peculiar avulsive fluvial patterns in the largest Quaternary intracratonic basin of tropical South America: the Bananal Basin, Central-Brazil. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol 356:62–74
- Valente CR, Latrubesse EM, Ferreira LG (2013) Relationships among vegetation, geomorphology and hydrology in the Bananal Island

tropical wetlands, Araguaia River basin, Central Brazil. J S Am Earth Sci 46:150–160

- Wang X, Bao Z, Lin CJ, Yuan W, Feng X (2016) Assessment of global mercury deposition through litterfall. Environ Sci Technol 50(16):8548–8557
- Wantzen KM, Marchese MR, Marques MI, Battirola LD (2016) Invertebrates in Neotropical Floodplains. In: Batzer D, Boix D (eds) Invertebrates in Freshwater Wetlands. Springer, Cham. https:// doi.org/10.1007/978-3-319-24978-0_14
- Weaver RW, Angle S, Bottomley P (1994) Methods of soil analysis: microbiological and biochemical properties. Soil Sci Soc Am Part 2:517–542
- Windham-Myers L, Marvin-DiPasquale M, Kakouros E, Agee JL, Kieu LH, Stricker CA, ..., Ackerman JT (2014) Mercury cycling in agricultural and managed wetlands of California, USA: Seasonal influences of vegetation on mercury methylation, storage, and transport. Science Total Environ 484:308-318. https://doi.org/ 10.1016/j.scitotenv.2013.05.027
- Wyman KE, Rodenhouse NL, Bank MS (2011) Mercury bioaccumulation, speciation, and influence on web structure in orb-weaving spiders from a forested watershed. Environ Toxicol Chem 30(8):1873–1878
- Yang YK, Zhang C, Shi XJ, Tao LIN, Wang DY (2007) Effect of organic matter and pH on mercury release from soils. J Environ Sci 19(11):1349–1354
- Yung L, Bertheau C, Cazaux D, Regier N, Slaveykova VI, Chalot M (2019) Insect life traits are key factors in mercury accumulation

and transfer within the terrestrial food web. Environ Sci Technol 53(19):11122–11132

- Zhang ZS, Zheng DM, Wang QC, Lv XG (2009) Bioaccumulation of total and methyl mercury in three earthworm species (Drawida sp., Allolobophora sp., and Limnodrilus sp.). Bull Environ Contam Toxicol 83(6):937
- Zhang Z, Song X, Wang Q, Lu X (2012) Mercury bioaccumulation and prediction in terrestrial insects from soil in Huludao city, Northeast China. Bull Environ Contam Toxicol 89(1):107–112
- Zhao JY, Ye ZH, Zhong H (2018) Rice root exudates affect microbial methylmercury production in paddy soils. Environ Pollut 242:1921–1929
- Zhou J, Wang Z, Zhang X (2018) Deposition and Fate of Mercury in Litterfall, Litter, and Soil in Coniferous and Broad-Leaved Forests. J Geophys Res Biogeosci 123(8):2590–2603

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.