

Mapeamento do mercúrio na vegetação: uma abordagem combinada de revisão sistemática e estudo de caso

Discente: Rebekah Farias Cardoso de Britto Pedrosa Orientadora: Prof^a. Dra. Erina Vitório Rodrigues Coorientador: Prof. Dr. José Vicente Elias Bernardi

Dedico a presente dissertação à Francisca Maria do Nascimento Amaral (in memoriam). Me ensinou sobre o amor, com tanto carinho, risadas gostosas e abraços aconchegantes. Saudades para sempre.

SUMÁRIO

Resumo	5
1. INTRODUÇÃO GERAL	6
REFERÊNCIAS	8
CAPÍTULO 1	10
MAPEAMENTO DO TEOR DE MERCÚRIO NA VEGETAÇÃO: UMA SISTEMÁTICA	REVISÃO 10
RESUMO	10
ABSTRACT	10
1. Introdução	11
2. Material e métodos	13
2.1 Estratégias de busca	13
2.2 Critérios de inclusão e exclusão	13
2.3 Análise estatística	14
3. Resultados	15
4. Discussão	20
4.1 Contaminação ambiental	
4.2 Acúmulo de Hg nas partes da planta	
4.3 Características da concentração de Hg em espécies vegetais	
5. Conclusão	
REFERÊNCIAS	29
Chapter 2	41
SPATIAL DISTRIBUTION OF MERCURY IN VEGETATION AND SECONSERVATION UNIT NEAR HIGHWAYS	OIL IN A
Abstract	41
1. Introduction	42
2. Material and Methods	44
2.1 Study Area	
2.2 Data Collection	45
2.3 Chemical Analysis	
2.4 Geostatistical Analysis	
2.4.1 Variogram	
2.4.2 Ordinary Kriging	
2.4.3 Ordinary Co-Kriging	
2.4.4 Cross-validation	

2.5 Vectorization	
2.6 Estimate of contribution to litterfall	
3. Results	50
3.1 THg quantification	
3.2 Kriging and co-kriging	
3.3 Vectorization maps	
3.4 Contribution estimate to litterfall	
4. Discussion	53
5. Conclusion	58
References	59

RESUMO

O mercúrio (Hg) é um elemento potencialmente tóxico com propriedades de bioacumulação e biomagnificação em teias tróficas. As plantas podem ser utilizadas como bioindicadores de contaminação ambiental por Hg, pois o absorvem do meio ambiente e o incorporam em seus tecidos, disponibilizando-o via formação e decomposição da serrapilheira. O uso do solo nas áreas próximas à vegetação pode alterar a distribuição de Hg, sendo que áreas próximas a fontes poluidoras tendem a apresentar maior disponibilidade de Hg, elevando a probabilidade de incorporação vegetal. No capítulo 1 realizamos uma revisão sistemática, seguindo o protocolo PRISMA, acerca do Hg na vegetação, com o objetivo de inferir a dinâmica do Hg nessa interface. Foram analisados artigos científicos publicados entre 1994 e 2024. Selecionamos 106 publicações das quais extraímos e comparamos as concentrações de Hg em diferentes órgãos das plantas, categorizadas em angiospermas e gimnospermas e de acordo com o uso do solo (áreas contaminadas próximas a fontes poluidoras (AC), e áreas naturais (AN)). Observamos maior acúmulo de Hg na vegetação próxima a áreas poluidoras, com maior concentração nas raízes e folhas. O Hg das raízes é correlacionado positivamente com o Hg do solo, enquanto nas folhas é correlacionado com o Hg atmosférico. Observamos grande variação de concentração de Hg no caule, decorrente da adsorção do Hg atmosférico e da translocação pelos tecidos condutores. Também apresentamos comparações de Hg em AC e AN para as espécies predominantes e com diferentes capacidades de resposta a contaminação por Hg, incluindo espécies excludentes, tolerantes, hiperacumuladoras e fitoextratoras. A poluição não é apenas local, e pode ser transportada na atmosfera por até 2500 quilômetros. Portanto, a contaminação por Hg é um problema global e exige reflexão acerca do modelo de desenvolvimento vigente. No capítulo 2 realizamos análise da distribuição espacial da concentração de Hg na vegetação e no solo da Estação Ecológica Águas Emendadas (Esecae), considerando as rodovias como potenciais fontes de Hg e estimamos a contribuição da serrapilheira foliar para a deposição de Hg. Coletamos folhas e amostras de solo em 33 pontos, partindo das bordas em direção ao interior da Esecae. A quantificação do mercúrio total (HgT) nas amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica por decomposição térmica (TDAAS) com equipamento portátil RA-915+ acoplado a uma câmara de pirólise (Pyro-915+). Krigagem e cokrigagem ordinárias foram empregadas para produzir superfícies de tendência HgT no solo e na vegetação. Os níveis médios de HgT na vegetação da borda e a dois quilômetros das rodovias foram de 36,22 e 23,9 ng·g⁻¹, respectivamente. No solo HgT variou de 9,94 a 114,06 ng·g⁻¹. A análise de krigagem mostrou concentrações elevadas de HgT nos limites da estação. Na vegetação, há maior acúmulo no sentido da direção predominante do vento e em maiores altitudes. No solo, a maior concentração de HgT no interior da estação em relação à vegetação pode ser devido à lixiviação e à maior mobilidade do Hg. A vegetação no interior da estação apresentou valores mais baixos, possivelmente devido à vegetação atuar nos limites da estação como barreira à dispersão de Hg e reter quantidades significativas oriundas da rodovia. Alternativamente, a vegetação contribui para o aumento do Hg no solo por deposição via formação e decomposição de serrapilheira, com a média de 34,4 ng·g⁻¹ HgT nas folhas, tem-se a contribuição anual de 13,6 µg·m⁻². A vegetação retém parte do Hg atmosférico proveniente das rodovias para o interior da estação, assim, recomendamos adensamento arbóreo nas zonas tampão.

Palavras-chave: Hg; fitorremediação; poluição por metais; Cerrado; krigagem;

1. INTRODUÇÃO GERAL

Desde a revolução industrial, recursos naturais foram extraídos de forma insustentável, sem considerar a recuperação do meio ambiente, acarretando desequilíbrio ecológico e degradação ambiental, decorrente, principalmente, do modelo de desenvolvimento atual baseado na queima de combustível fóssil. Os impactos socioambientais são globais e têm sido vivenciados pela sociedade, como as mudanças climáticas, a perda de biodiversidade e dos serviços ecossistêmicos, além da contaminação ambiental por poluentes químicos (Figueiró, 2020; Kang *et al.*, 2019; Pereira *et al.*, 2020). O mercúrio (Hg) é um elemento que ocorre naturalmente no ambiente, no entanto, tem sido considerado poluente químico de preocupação global, devido ao seu potencial tóxico (Rudnick, 2003). O Hg está presente naturalmente em todos os compartimentos ambientais, mas a sua distribuição foi significativamente alterada por emissões antropogênicas, provenientes da mineração, das indústrias e da queima de combustíveis fósseis (Pacyna *et al.*, 2003).

Os impactos de níveis elevados de mercúrio já foram observados, como a contaminação de grande parte da população que vivia em Minamata, Japão, em 1953. Essa contaminação resultou de dieta baseada, principalmente, em peixes, que apresentavam altos níveis de Hg, causando danos neurológicos graves e mortes. O trágico evento resultou na Convenção de Minamata, um acordo internacional que entrou em vigor no Brasil em 2018 (Brasil, 2018). Tal acordo, objetiva a redução da emissão de Hg visando a saúde ambiental e humana, além do monitoramento de áreas sujeitas à contaminação pelo elemento (Bank, 2020). O Hg possui propriedades particulares, como o potencial de bioacumulação nos organismos e biomagnificação em teias tróficas (Feng *et al.*, 2008).

As interfaces água, atmosfera, solo, vegetação e teias tróficas fazem parte do ciclo do Hg (Selin, 2009). A vegetação é um reservatório temporário, atuando como sumidouro e fonte de Hg para os ecossistemas (Zhou *et al.*, 2021). As plantas podem absorver por meio da respiração o Hg atmosférico, cuja forma predominante é o mercúrio elementar (Hg⁰), e por meio da precipitação e deposição atmosférica, na sua forma iônica e no solo pela absorção, na sua forma orgânica e inorgânica, pelas raízes das plantas (Laacouri; Nater; Kolka, 2013; Lindberg et al., 1998; Risch *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2015).

Apesar de ser um importante sumidouro, a vegetação é fonte de mercúrio, pois, o Hg é liberado na transpiração e é depositado no solo via serrapilheira (Blackwell; Driscoll, 2015; Lindberg; Dong; Meyers, 2002). Plantas procedentes de ambientes com altas concentrações de metais, desenvolveram mecanismos de desintoxicação, sendo por estatização de íons dos metais na parede celular; quelação; estocagem vacuolar e atuação da membrana celular como barreira de permeabilização e transporte ativo do metal (Larcher, 2000). Assim, o Hg é contido na estrutura da planta, sem participação no seu metabolismo, e pela serrapilheira é disponibilizado novamente ao ambiente.

Neste sentido, com vistas a compreender a dinâmica do Hg nos ecossistemas, a presente dissertação foi estruturada em dois capítulos. O primeiro apresenta revisão sistemática acerca do Hg na vegetação, em publicações de 1994 a 2024, com o objetivo de investigar a dinâmica do Hg nessa interface, considerando que uso do solo nas localidades de estudo alteram a disponibilidade de Hg no ambiente e que a vegetação pode ser utilizada com biomonitor de contaminação ambiental (Blackwell; Driscoll, 2015). No segundo capítulo, realizamos a determinação da concentração de Hg nas folhas da vegetação próxima às rodovias da Estação Ecológica Águas Emendadas (Esecae), Planaltina-DF, a fim de verificar os efeitos da distância das rodovias na concentração do mercúrio total (HgT) nas plantas. Realizamos a distribuição espacial da concentração de HgT no solo da área, por meio da cokrigagem. Ainda analisamos a distribuição do HgT nas folhas para o solo, na formação da serrapilheira.

Esperamos assim, com esse estudo, contribuir com a construção do conhecimento acerca da contaminação ambiental por Hg para a conscientização da sociedade. Em busca da reflexão sobre causas e consequências do modelo de desenvolvimento atual e para a proposição de medidas mitigadores, bem como de novos caminhos, não poluentes e não degradantes.

REFERÊNCIAS

BANK, Michael S. The mercury science-policy interface: History, evolution and progress of the Minamata Convention. **Science of The Total Environment**, v. 722, p. 137832, 2020.

BLACKWELL, B. D.; DRISCOLL, C. T. Deposition of mercury in forests along a montane elevation gradient. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5363–5370, 2015.

Brasil. Decreto nº 9.470, de 14 de agosto de 2018. Promulga a Convenção de Minamata sobre Mercúrio, firmada pela República Federativa do Brasil, em Kumamoto, em 10 de outubro de 2013. 2018.

FENG, X. et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 326–332, 1 jan. 2008.

FIGUEIRÓ, A. O desafio da educação ambiental diante de um cenário de colapso ambiental no Antropoceno. In: SEABRA, G. (Org.). Educação Ambiental: cenários atuais da saúde ambiental e humana. Ituitaba: Barlavento, p. 16-32, 2020.

KANG, Huhu et al. Characterization of mercury concentration from soils to needle and tree rings of Schrenk spruce (Picea schrenkiana) of the middle Tianshan Mountains, northwestern China. **Ecological Indicators**, v. 104, p. 24-31, 2019.

LAACOURI, A.; NATER, E. A.; KOLKA, R. K. Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, U.S.A. **Environmental** Science and Technology, v. 47, n. 18, p. 10462–10470, 17 set. 2013.

LARCHER, Walter. Ecofisiologia vegetal. São Carlos, SP. Editora Rima. 2000.

LINDBERG, Steve E.; DONG, Weijin; MEYERS, Tilden. Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 33, p. 5207-5219, 2002.

PACYNA, Jozef M. et al. Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 109-117, 2003.

PEREIRA, V. A. Como está sendo o agora: aprendizagens na travessia da pandemia da Covid-19. **Editora Amplla**, 2020.

RISCH, Martin R. et al. Atmospheric mercury deposition to forests in the eastern USA. Environmental Pollution, v. 228, p. 8-18, 2017.

RUDNICK, R. L. Composition of the Continental Crust. v. 3, **Treatise on Geochimistry**, 2003

SELIN, Noelle E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. **Annual review of environment and resources**, v. 34, p. 43-63, 2009.

XU, Jingying et al. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. **Environment international**, v. 74, p. 42-53, 2015.

ZHOU, Jun et al. Vegetation uptake of mercury and impacts on global cycling. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 2, n. 4, p. 269-284, 2021.

CAPÍTULO 1

MAPEAMENTO DO TEOR DE MERCÚRIO NA VEGETAÇÃO: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

RESUMO

A vegetação absorve mercúrio (Hg) da atmosfera e do solo, imobilizando-o temporariamente e, posteriormente, disponibiliza-o ao ambiente via formação e decomposição da serrapilheira. O uso do solo nas áreas próximas à vegetação pode alterar a distribuição de Hg. Locais próximos a fontes poluidoras tendem a conter mais Hg disponível a ser incorporado pelas plantas. Realizamos uma revisão sistemática acerca do Hg na vegetação, analisamos publicações de 1994 a 2024, das quais 106 foram selecionados para integrar a pesquisa, seguindo o protocolo Prisma. Comparamos as concentrações de Hg nos diferentes órgãos das plantas, divididas em angiospermas e gimnospermas e de acordo com o uso do solo, áreas contaminadas (AC), ou seja, áreas próximas a fontes poluidoras, e áreas naturais (AN). Observamos maior acúmulo de Hg na vegetação próxima a áreas poluidoras, com maior acúmulo nas raízes e nas folhas. O Hg das raízes é correlacionado com o Hg contido no solo, enquanto nas folhas é correlacionado com o Hg atmosférico. No caule houve grande variação dos dados, para melhor compreensão deste compartimento foram apresentadas as concentrações nos anéis de crescimento das árvores, que marcam início e fim de atividade poluidora próxima a planta, e no ritidoma das árvores, decorrente da adsorção do Hg atmosférico. Parte do Hg contido no caule é devido a translocação do Hg pelos tecidos condutores. Também apresentamos comparações de Hg em AC e AN para as espécies predominantes nos estudos e espécies vegetais com diferentes capacidades de lidar com a contaminação por Hg, incluindo excludentes, tolerantes, hiperacumuladoras e fitoextratoras. Verificamos que a poluição gerada não é apenas local, podendo ser transportada na atmosfera por até 2500 quilômetros. Portanto, a contaminação por Hg é um problema global e exige reflexão acerca do modelo de desenvolvimento vigente.

Palavras-chave: Hg; fitorremediação; poluição por metais; industrialização;

ABSTRACT

Vegetation absorbs mercury (Hg) from the atmosphere and soil, temporarily immobilizing it within its structure and subsequently releasing it into the environment by forming leaf litter. Different land uses in areas adjacent to vegetation can alter the distribution of Hg in this interface. Near pollution sources, there tends to be more available Hg to be incorporated by plants. We conducted a systematic review of Hg in vegetation, analyzing publications from 1994 to 2024, of which 106 were selected for inclusion in the research, following the Prisma protocol. We compared Hg concentrations in different parts of the plants, categorized into angiosperms and gymnosperms, and according to land use, contaminated areas (CA), close to the source of emissions, and natural areas (NA). We observed higher accumulation of Hg in vegetation near polluted areas, with the highest accumulation in the roots and leaves. Hg in the roots correlates with Hg content in the soil, while in the leaves it correlates with atmospheric Hg. There was significant variation in the data for the stems; to better understand this compartment, we presented Hg concentrations in the tree growth rings, which mark the beginning and end of polluting activity near the plant, and in the tree bark, resulting from the adsorption of atmospheric Hg. Part of the Hg contained in the soil is due to the translocation of Hg through the conductive tissues. We also presented comparisons of Hg in CA and NA for the most predominant species and plant species with different capacities to handle Hg contamination, including tolerant excluders, hyperaccumulators, and phytoextractors. We found that the pollution generated is not merely local but can be transported in the atmosphere for up to 2500 kilometers. Therefore, Hg contamination is a global issue that requires reflection on the current development model.

Keywords: Hg; phytoremediation; metal pollution; industrialization.

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um elemento químico que está presente naturalmente na crosta terrestre, é emitido por meio do intemperismo, processos geológicos e emanações vulcânicas (Rudnick, 2003). Após a industrialização, esse elemento químico tem sido emitido por atividades antropogênicas, principalmente a queima de combustível fóssil e atividades de mineração (Martínez-Trinidad *et al.*, 2013; Won; Park; Lee, 2007). O uso de fertilizantes e o descarte inadequado de outros objetos que contenham Hg, como termômetros e lâmpadas, a produção de cimento, queimadas e a reemissão de Hg depositado anteriormente também são fontes de Hg para os ecossistemas (Du *et al.*, 2019; Obrist *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2015).

A atmosfera, o solo e água fazem parte do ciclo do Hg (Selin *et al.*, 2009). Na atmosfera, a forma predominante é o mercúrio elementar (Hg⁰), o qual pode ser transportado por longas distâncias e está disponível para ser absorvido pela vegetação (Lin; Singhasuk; Pehkonen, 2012; Wang; Shi; Wei, 2003; Risch *et al.*, 2017). O Hg⁰ pode ser oxidado na atmosfera, principalmente pelo ozônio, cloro, bromo e radicais hidroxila, formando o íon Hg²⁺, forma química de alta mobilidade, que é depositado na superfície terrestre, vegetação, lagos, rios e oceanos (Calvert; Lindberg, 2005; Driscoll *et al.*, 2013; Selin *et al.*, 2007).

A vegetação desempenha papel fundamental na ciclagem global do Hg, absorvendoo do ambiente e retendo-o em sua estrutura. A absorção de Hg pelas plantas pode ocorrer de várias maneiras, pelas raízes, pela absorção na forma elementar pelos estômatos durante a respiração, pela deposição atmosférica na superfície das folhas e no solo, pela adsorção ao caule e pela absorção de Hg presente na precipitação (Ericksen *et al.*, 2003; Laacouri; Nater; Kolka, 2013; Lindberg *et al.*, 1998; Ma; Du; Wang, 2019; Xu *et al.*, 2015). Estudos verificaram correlação positiva entre concentração de Hg atmosférico e concentração de Hg nas folhas, enquanto nas raízes, o Hg é proveniente tanto na atmosfera quanto do solo, nessa estrutura o elemento é imobilizado na parede celular, e por isso pouco deslocado às partes aéreas das plantas (Ericksen *et al.*, 2003; Frescholtz *et al.*, 2003; Niu *et al.*, 2013).

Nesse contexto, as florestas são consideradas reservatório natural e fonte de Hg ao ecossistema, pois com a formação e decomposição da serrapilheira, principal fonte de Hg para ambientes florestais, o Hg contido na planta é disponibilizado para o meio ambiente (Blackwell; Driscoll, 2015; Iverfeldt, 1991; Wang *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2021). O Hg atmosférico depositado na superfície das folhas é lixiviado durante as chuvas, podendo contaminar lençóis freáticos e bacias hidrográficas e ainda é liberado pelas plantas durante

a transpiração (Hsu-Kim et al., 2018; Iverfeldt, 1991; Lindberg *et al.*, 1998; Lindberg; Dong; Meyers, 2002).

O mercúrio depositado na superfície pode ser metilado por bactérias sulfatoredutoras e metanógenos presentes no solo e na água, formando metil mercúrio (MeHg), sua forma mais tóxica para muitos organismos (Chow; Tsui, 2019). Essas bactérias também são capazes de desmetilar, sendo determinantes na regulação de Hg e MeHg no ambiente (Chow; Tsui, 2019). O MeHg é bioacumulativo nos tecidos dos organismos e biomagnificado nas teias tróficas, conferindo riscos ao ambiente e à saúde humana, isso porque, mesmo em baixas concentrações, pode prejudicar a fisiologia das plantas, causar rompimento da membrana plasmática, danos no DNA, crescimento tardio e impactos na atividade enzimática (Budnik; Casteleyn, 2019; Corrêa, 2006; Feng *et al.*, 2008; Fernandes et al., 2024; Mahbub *et al.*, 2018; Manikandan; Sahi; Venkatachalam, 2015; Monteiro et al., 2024).

Os uso e ocupação do solo, como a mineração, industrialização e urbanização próximos a áreas com vegetação podem alterar a disponibilidade de Hg atmosférico e, consequentemente, ampliar o acúmulo de Hg na vegetação (Pan *et al*, 2023). As mudanças climáticas e o desmatamento também podem ocasionar alterações no ciclo e nos níveis de Hg no ambiente e acarretar no aumento de incêndios florestais, e com a queima da biomassa ocorre a volatização do Hg contido na vegetação, na serrapilheira e solo (Carpi *et al.*, 2014; Obrist *et al.*, 2018).

Isso posto, no presente estudo, realizamos revisão sistemática acerca das concentrações de Hg na vegetação com o objetivo de responder as seguintes perguntas: i) Como é a atuação da vegetação na dinâmica do Hg? ii) Como o Hg é absorvido, translocado e retido nas diferentes partes da planta? iii) A alteração do uso e ocupação do solo influencia a concentração de Hg na vegetação? Nossa hipótese é que há maior número de estudos sobre a concentração de Hg na vegetação em áreas contaminadas, como áreas próximas a minas, e nas folhas, por serem consideradas amostradores atmosféricos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Estratégias de busca

Realizamos busca avançada na base de dados *Web Of Science*, em 20 de março de 2024, utilizando o seguinte comando de busca: TS= (mercury OR Hg OR "mercury emission") AND (plant* OR leaf) AND (forest OR savannah OR cerrado). Não foi utilizado critério temporal e de idioma, portanto todos os artigos obtidos na busca foram considerados para a triagem, seguindo os critérios do protocolo PRISMA (Page *et al.*, 2021).

2.2 Critérios de inclusão e exclusão

Os artigos foram selecionados por meio de seus títulos e resumos, em revisão por pares, a qual consiste na seleção dos artigos por dois revisores e, se houver discordância na inclusão do artigo, esse é analisado por um terceiro revisor. Os critérios de inclusão utilizados foram: i) estudos que abordam a dinâmica do Hg na vegetação e ii) estudos que quantificam o conteúdo de Hg na vegetação, podendo incluir também a quantificação em outros compartimentos ambientais, como água e solo. Foram excluídos: i) os artigos de revisão, para evitar duplicidade dos dados e ii) estudos com grupos que não contemplem o reino vegetal e não fanerógamas. Cada artigo foi analisado na integra. Durante a leitura foram excluídos os estudos que reportavam experimentos em laboratório e artigos que não identificaram a espécie vegetal do estudo.

Realizamos a leitura completa dos artigos selecionados e extraímos os dados referentes ao local de estudo, ao uso do solo, à espécie vegetal, ao tecido vegetal analisado, à forma química de Hg e às concentrações de Hg nas partes da planta. O uso do solo foi categorizado em áreas naturais (AN), sem menção explícita no texto a proximidade a fontes de poluição, e áreas contaminadas (AC), como áreas próximas a indústrias, mineração e áreas urbanas. As espécies foram divididas em angiospermas e gimnospermas, considerando as diferenças genéticas evolutivas, para melhor compreensão do acúmulo de Hg. Os tecidos vegetais foram distribuídos em folha, caule, raiz, parte aérea, flor e fruto, sendo caule composto pelos anéis de crescimento, ritidoma e galhos. Os valores atribuídos a parte aérea das plantas foram assim apresentados nos artigos, não sendo especificado o compartimento analisado. MeHg e mercúrio total (HgT) foram as formas químicas de Hg presentes nos estudos. Para artigos que apresentavam várias concentrações de Hg, para a mesma espécie no mesmo local, realizamos a média das concentrações. Artigos relacionados a experimentos laboratoriais foram excluídos devido a não correlacionar o uso do solo com a concentração de Hg na vegetação.

2.3 Análise estatística

As espécies vegetais fanerógamas foram divididas em angiospermas e gimnospermas e em famílias botânicas. Para padronizar a concentração de Hg, todos os valores coletados foram transformados para nanograma/grama (ng·g⁻¹) de tecido vegetal. Os gráficos de frequência de publicações por países e os *boxplots* com as concentrações de Hg nas partes da planta e uso do solo foram realizadas com o GraphPad Prism 9 *software* (Free trial version, GraphPad, San Diego, EUA). Foram plotados nos gráficos somente os grupos de dados com n≥4, a fim de melhor representar as variáveis e as concentrações estão em log na base 10 para diminuir as discrepâncias de valores e apresentar o efeito total da variação de Hg (Wasserstein; Lazar, 2016). Utilizamos o teste de Shapiro-wilk para verificar a normalidade das variâncias. Para verificar se houve diferença significativa entre as amostras utilizamos o teste t, em distribuições normais, e teste Mann-Whitney, quando não houve distribuição normal. Os dados apresentaram ampla variação, com a presença de *outliers* que influenciam a média, portanto utilizamos a mediana para comparações, por ser uma medida representativa da tendência central dos dados.

3. RESULTADOS

A busca recuperou 574 artigos publicados de 1994 a 2024 e, após a revisão por pares, foram excluídos 344 artigos a partir de seus títulos e resumos, a maior parte desses avaliaram a dinâmica do Hg somente em solos ou na água. Foram incorporados 228 artigos para a análise integral, dos quais, seis foram excluídos por não serem disponibilizados na internet. Após a leitura completa, foram excluídos 122 artigos e a pesquisa foi desenvolvida com 106 artigos (Figura 1)



Figura 1. Fluxograma de acordo com protocolo PRISMA. Fonte: Page et al., 2021

Os artigos incluídos na revisão abrangem 31 países, com representação de todos os continentes, sendo a Europa e a Ásia os mais reportados. Os países com expressivo número de publicações foram a China e os Estados Unidos da América (EUA), com 27 e 18 publicações, respectivamente. O Brasil foi o terceiro país, com sete publicações, seguido por Eslováquia, Rússia e Canadá, com cinco publicações cada. O maior número de publicações foi observado em países com elevada contaminação ambiental por Hg. 13 países apresentaram apenas uma publicação (Figura 2).



Figura 2. Distribuição do número de publicações por países incluídas no estudo, de 1994 a 2024.

Os estudos reportaram 298 espécies e 92 famílias botânicas, dessas, as mais abundantes foram Poaceae (n=88), Pinaceae (n=78), Astearaceae (n=73), Betulaceae (n=47) e Rhizophoracea (n=39). Nas angiospermas, o maior acúmulo de HgT foi verificado nas raízes, em AC e AN, com mediana de 1000 ng·g⁻¹ e em 29,1 ng·g⁻¹, respectivamente (Figura 3), significativamente maior em AC (p<0,0001). Na parte aérea, houve diferença significativa entre AC e AN (p=0,0405), a mediana em AC foi de 970 ng·g⁻¹ e em AN 35,25 ng·g⁻¹. A concentração de Hg nas folhas também foi significativamente diferente (p<0,0001), obtiveram mediana de 200 ng·g⁻¹ em AC, e 34,5 ng·g⁻¹ em AN. No caule a mediana das concentrações de HgT foram de 39 ng·g⁻¹ e 12 ng·g⁻¹ em AC e AN, respectivamente, e as distribuições significamente diferentes (p=0,0009). Para flores, as espécies amostradas nos estudos foram a *Urtica dioica* e a *Alcea rosea*, com concentração de HgT de 3,66 e 27,9 ng·g⁻¹, respectivamente, ambas em AN (Ordak *et al.*, 2016). No grupo das gimnospermas não foram verificadas diferenças significativas, as medianas para o caule foram 203,3 ng·g⁻¹ em AC e 9,9 ng·g⁻¹ em AN (p=0,0017), e nas folhas 44,25 ng·g⁻¹ em AC e 22,9 ng·g⁻¹ em AN (p=0,1745). Nos frutos identificamos valores de 27,63 ng·g⁻¹ de HgT em AN, para o gênero *Taxus* (Ordak *et al.*, 2016) e em AC valores de 30 e 40 ng·g⁻¹ para *Allium cepa* e *Raphanus sativus*, respectivamente (Raj; Maiti, 2020).



Figura 3. Concentração de HgT nas partes da planta em função do uso do solo (AC e AN) em: a) angiospermas e b) gimnospermas; n representa o tamanho da amostra.

Em AC a amplitude do HgT nas angiospermas variou de 0,01 a 160000 ng·g⁻¹. Os maiores valores registrados correspondem à raiz de *Crupina vulgaris* e *Arthraxon hispidus*, 160000 e 130000 ng·g⁻¹, respectivamente (Fernández-Martínez *et al.*, 2015; Qian *et al.*, 2018). Na folha, o maior valor foi para *Achyrocline sp.*, com concentração de HgT de 9550 ng·g⁻¹ e no caule, o maior valor reportado para a *Azadirachta indica*, 6510 ng·g⁻¹ de HgT (Kuang *et al.*, 2022; Terán-Mita *et al.*, 2013). Em AC, a maior concentração de mercúrio na folha, foi para o gênero *Pinus*, 99 ng·g⁻¹ de HgT e em AN, 57,4 ng·g⁻¹ para o gênero *Abies*, ambos pertencentes a família Pinaceae (Zeng *et al.*, 2023; Zhou *et al.* 2016). Para as gimnospermas, em AC, o caule de *Juniperus deppeana* apresentou a maior concentração de Hg, 16050 ng·g⁻¹ e em AN, a maior concentração no caule foi encontrada na espécie *Larix gmelinii*, 41,5 ng·g⁻¹ de Hg (Osuna-Vallejo *et al.*, 2019; Sa *et al.*, 2023).

Para a família Betulaceae (Figura 4a), não houve diferença significativa entre as distribuições. Em AC, o conteúdo de Hg no caule variou de 1 a 701 ng·g⁻¹ e em AN, variou de 2,3 a 30,54 ng·g⁻¹ (p=0,2649) (Sa, *et al.*, 2023; Tobratov; Zheleznova, 2019; Woś *et al.* 2019; Yang *et al.* 2018). Para as folhas, variou de 52 a 421 ng·g⁻¹ em AC e de 8 a 54 ng·g⁻¹ em AN (p=0,1243) (Kimáková *et al.* 2020; Olson *et al.*, 2019; Woś, et al. 2019; Zhou *et al.* 2017). Na família Poaceae (Figura 4b), a concentração de Hg na folha oscilou de 3,4 a 6700 ng·g⁻¹ em AC e de 9 a 91 ng·g⁻¹ em AN, com diferença não significativa (p=0,4910)

(Kodamatani *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2021; Olson *et al.*, 2019; Terán-Mita, *et al.*, 2013). Para os grãos, 24 a 2160 ng·g⁻¹ em AC e 19,9 a 26,64 ng·g⁻¹ em AN, também com diferença não significativa (p=0,0762) (Osuna-Vallejo *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2017). Representante das gimnospermas, Pinaceae (Figura 4c), em AN para folha e caule, a variação foi de 9,4 a 57,4 ng·g⁻¹ e 1,86 a 43 ng·g⁻¹, respectivamente (Friedli *et al.*, 2007; Sa *et al.*, 2023; Tabatchnick; Nogaro; Hammerschmidt, 2012; Zeng, *et al.*, 2023). Em AC variou de 3,6 a 4300 ng·g⁻¹ no caule e na folha de 42,5 a 1312 ng·g⁻¹ (Kimáková, et al. 2020; Mukherjee; Nuorteva, 1994; Osuna-Vallejo *et al.*, 2019; Zacharova; Ollerova, 2015). Na família Pinaceae houve diferença significativa de AC e AN para as folhas (p<0,0001) e para o caule (p=0,002).



Figura 4. Concentração de HgT nas partes da planta em função do uso do solo (AC e AN) e das famílias: a) Betulaceae (caule e folha), b) Poaceae (folha e grão) e c) Pinaceae (caule e folha); n representa o número de dados da amostra.

Nas Figuras 3 e 4 foram apresentados dados para caule sem especificação do compartimento de coleta para quantificação de Hg. Entretanto, em alguns estudos foram apresentadas concentrações no caule de forma detalhada, no ritidoma das árvores, em galhos e nos anéis de crescimento das árvores. Nos anéis de crescimento das árvores, em AN, o HgT variou de 0,461 a 4,5 ng·g⁻¹ enquanto em AC variou de 3,66 a 40,9 ng·g⁻¹ (Navrátil, *et al.*, 2017; Scanlon *et al.*, 2020; Yanai *et al.*, 2020; Zacharova; Ollerova, 2015). No ritidoma das árvores, em AC apresentou concentrações de 22 a 564,8 ng·g⁻¹ e em AN de 1,2 a 62,9 ng·g⁻¹ (Kimáková *et al.* 2020; Wu *et al.*, 2022; Zhou *et al.* 2016).

Todas as concentrações de Hg obtidas para a família Asteraceae foram áreas próximas à fonte de poluição. Portanto, os dados não possibilitaram a comparação com áreas naturais. Entretanto, foi possível comparar a concentração de HgT e MeHg, que diferença significativa na parte aérea (p<0,0001) e na raiz (p<0,0001) (Figura 5). Enquanto MeHg variou de 0,39 a 14 ng·g⁻¹, já a menor concentração de HgT foi de 200 ng·g⁻¹ e a maior 160000 ng·g⁻¹, ambas formas químicas obtiveram maior nas raízes ¹ (Cocking *et al.*, 1991; Fernández-Martínez *et al.*, 2015; Qian *et al.*, 2018).



Figura 5. Concentração de MeHg e HgT na família Astearaceae em função do uso do solo (AC e AN) e das partes da planta: parte aérea e raiz. n representa o número de dados da amostra.

Comparando os estudos que avaliaram MeHg, em AN a variação foi de 0,025 a 1,04 $ng \cdot g^{-1}$ para folhas, de 0,22 a 1,49 $ng \cdot g^{-1}$ para raiz e para o caule de 0,38 a 2,86 $ng \cdot g^{-1}$ (Ding *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2021; Tabatchnick; Nogaro; Hammerschmidt, 2012). Em AC, o MeHg na raiz variou de 0,28 a 85 $ng \cdot g^{-1}$, na folha de 1,14 a 118 $ng \cdot g^{-1}$ e de 2,4 a 4,4 $ng \cdot g^{-1}$ para o caule (Gnamuš; Byrne; Horvat, 2000; Meng *et al.*, 2010; Qian *et al.*, 2018).

4. DISCUSSÃO

4.1 Contaminação ambiental

A concentração de Hg na atmosfera atualmente é equivalente a cinco vezes a concentração antes da revolução industrial, sendo que 45% das emissões de Hg são de origem antropogênica (Liu *et al.*, 2020; Suchara; Sucharová, 2008). Na atmosfera, o Hg pode ser dispersado por até 2500 quilômetros em período de 72 horas e ficar disponível por até dois anos em sua forma elementar (Hg⁰) (Gibicar *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2019). O Hg⁰ representa mais de 95% do Hg atmosférico, disponível a ser incorporado à vegetação (Millhollen; Obrist; Gustin, 2006). Assim, florestas imobilizam o Hg e constituem depósito temporário e dinâmico (Fostier; Melendez-Perez; Richter, 2015; Teixeira *et al.*, 2012).

Áreas florestais com alta concentração de Hg podem ocorrer naturalmente devido a características geológicas (Ganzei *et al.*, 2021; Kobza, 2003) ou estar relacionada a atividades antrópicas (Gordanić *et al.*, 2023; Pereira *et al.*, 2005), como a mineração (Basri; Sakakibara; Sera, 2020; Casagrande *et al.*, 2023), áreas de cultivo abandonadas com uso de agrotóxicos e com rejeitos de mineração (Osuna-Vallejo *et al.*, 2019; Tobratov; Zheleznova, 2019), indústrias e aterros sanitários (Huang *et al.* 2017; Santana *et al.*, 2008), construção civil (Mukherjee; Nuorteva, 1994) e em centros urbanos (Ordak *et al.*, 2016; Pokhrel *et al.*, 2016). Verificamos que a proximidade com a fonte de poluição antropogênica acarretou em maior concentração de Hg na vegetação decorrente da absorção e deposição atmosférica de Hg (Árvay *et al.*, 2017; Gerson *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2017; Kodamatani *et al.*, 2018; Mankovska; Steinnes, 1997; Martínez-Trinidad *et al.*, 2013; Méndez-López *et al.*, 2022; Navrátil *et al.*, 2017; Osuna-Vallejo *et al.*, 2019; Podlasińska *et al.*, 2021; Suchara; Sucharová, 2008; Terán-Mita *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2017).

A mineração de ouro artesanal, em pequena escala, é a maior fonte de Hg para vegetação local, são áreas consideradas *hotspots* de Hg (Basri; Sakakibara; Sera, 2020). Na região amazônica brasileira, o Hg decorrente da mineração é depositado em rios pela erosão e é incorporado à teia alimentar iniciada nas algas, posteriormente nos peixes, e como consumidor final os seres humanos (Terán-Mita *et al.*, 2013). É evidenciado a biomagnificação do Hg na teia alimentar também em ambientes florestais, decorrente do Hg incorporado pela vegetação, alcançando aves e mamíferos (Gnamuš; Byrne; Horvat, 2000; Li *et al.*, 2021; Martínez-Trinidad *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2016). Na atividade de mineração de ouro, é ressaltada a importância de permanência da vegetação na área para minimizar a propagação do Hg emitido na atividade (Casagrande *et al.*, 2023).

Nas usinas termelétricas de carvão, são liberadas na atmosfera cinzas volantes, com concentração média de 560 ng \cdot g⁻¹ de Hg, as quais são depositadas sobre o solo, contaminando-o (Raj; Maiti, 2020). Por isso, alimentos cultivados em áreas próximas a usinas podem conter elevado teor de Hg e representar risco a saúde (Meng *et al.*, 2010). Entretanto, contaminação proveniente das indústrias não é apenas local, segundo Gibičar *et al* (2009), ao examinar ao redor de uma planta de cloro e álcalis, concluíram que apenas 14% do Hg liberado ficou retido a 5 quilômetros da indústria, o restante é dissipado e transportado na atmosfera. A proximidade da vegetação ao rio, onde é despejado rejeitos industriais, também apresenta alta concentração de Hg, nessa área houve maior Hg na raiz comparado às partes aéreas (Pereira *et al.*, 2005).

Os mangues e florestas em altas altitudes são importantes na ciclagem do Hg (Huang *et al.*, 2022). Próximo ao mar há fluxo de Hg, potencializado por atividades antrópicas, o elemento é transportado na formação das nuvens e depositado via precipitação atmosférica, resultando altas concentrações de Hg nos mangues (Huang *et al.*, 2020; Méndez-López *et al.*, 2022; Tang *et al.*, 2015). Essas áreas são vitais para sanear a poluição por metais potencialmente tóxicos (Analuddin *et al.*, 2023). Na vegetação, o Hg contido na raiz é associado ao Hg contido na atmosfera e sedimentos, proporcionado pelas raízes aéreas (Agoramoorthy; Chen; Hsu, 2008; Zhang *et al.*, 2022). Constatou-se maiores concentrações de Hg nas folhas do que no caule em mangue, que poderia ser atribuída à translocação de Hg das raízes às folhas e a absorção foliar (He *et al.*, 2014).

Florestas em altitudes elevadas também estão suscetíveis a massas de ar e chuvas com alta concentração de Hg, devido ao transporte de longa distância do Hg na troposfera (Durnford *et al.*, 2010; Pech *et al.*, 2022; Pokhrel *et al.*, 2016; Zeng *et al.*, 2022). E consequentemente, há maior concentração de Hg nos compartimentos da vegetação nessas áreas (Pokhrel *et al.*, 2016). Entretanto, Zeng *et al* (2023), em estudo realizado no Planalto Tibetano, região montanhosa na China, verificaram que com o aumento da elevação tem-se menor biomassa e menor acúmulo de Hg. Não há consenso quanto a isso e mais estudos devem ser desenvolvidos para melhor compreensão da relação entre altitude-Hg na planta.

Florestas tropicais e subtropicais absorvem mais Hg atmosférico pois, usualmente, possuem folhas largas e perenes e maiores períodos fotossintetizantes (Guédron *et al.*, 2018; Teixeira *et al.*, 2012; Teixeira; Lacerda; Silva-Filho, 2018; Zeng *et al.*, 2022). Por isso, o desmatamento, nessas regiões, altera a alocação de Hg globalmente (UN, 2019). Segundo Fisher *et al* (2023), no hemisfério sul, as principais fontes de emissões de mercúrio são a queima de vegetação e o desmatamento. Verificou-se a diminuição do Hg na vegetação após

incêndios florestais pois Hg contido é volatilizado durante o processo de queima (Friedli *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2016; Zhurkova, 2020). Assim, desmatamento e queimadas acarretam no desequilíbrio na estocagem do Hg.

Comparando o conteúdo de Hg no solo de área florestal e agrícola, verificou-se que o solo de área florestal continha o dobro da concentração de Hg comparado à área agrícola, devido a absorção de Hg pelo dossel e, subsequente formação e decomposição da serrapilheira (Guédron *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2003). A menor concentração de Hg em solo não coberto também é compatível com a maior incidência de radiação solar, que contribui para aumento da foto-redução do Hg²⁺ para Hg⁰, desse modo, Hg retido no solo é emitido para a atmosfera (Almeida *et al.*, 2009).

O ambiente influencia a distribuição de Hg, Wang *et al* (2022) realizaram estudos na vegetação em Permastrof, e constataram que o Hg atmosférico não é a maior fonte de Hg para a vegetação na região. Sendo 70% do Hg localizado na folha derivado da translocação da raiz, decorrente das condições ambientais extremas na área, baixa temperatura e pressão do ar (Wang *et al.*, 2022). Verificou-se que o ambiente e as concentrações de poluentes alteram a alocação de Hg e os mecanismos de transporte utilizados na planta.

Somente o continente asiático é responsável por cerca de metade das emissões antropogênicas de Hg, seguida pela América do Sul, com 18% das emissões (UN, 2019). A China é o maior emissor de Hg atmosférico do mundo (Wang *et al.*, 2022), fato refletido no maior número de publicações no país (Figura 2), seguido pelos EUA e o Brasil. Nos EUA, as principais fontes de Hg são a indústria e a combustão de carvão. No Brasil, emissões relevantes são provenientes do desmatamento, incêndios florestais e mineração de ouro em pequena escala (Fisher *et al.*, 2023; UN, 2019). A Eslováquia teve industrialização e desenvolvimento acelerado, utilizando-se da mineração, acarretando problemas ambientais (Árvay *et al.*, 2017). Deste modo, observamos que o número de publicações sobre Hg na vegetação é congruente com a poluição por Hg pelos países. Importante destacar a baixa produção de artigos abordando Hg na vegetação, dos 31 países com publicações apenas seis apresentam mais que três artigos publicados desde 1994.

4.2 Acúmulo de Hg nas partes da planta

Plantas podem ser utilizadas como bioindicadoras das mudanças ambientais (Davis; Mcclenahen; Hutnik, 2002). Entretanto, a distribuição de Hg nas partes da planta não é homogênea e não há concordância dos autores sobre o orgão da planta com maior acúmulo de Hg (Figura 3), pois varia em função do conteúdo de Hg no solo e no ar, da habilidade da espécie de reter esse metal e da idade da planta (Alloway, 2012; Basri; Sakakibara; Sera, 2020; Fernández-Martínez *et al.*, 2015; Friedli *et al.*, 2007; Gibičar *et al.*, 2009; Sa *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2018).

As diferentes concentrações de Hg e a translocação deste, nas diferentes espécies de planta, são devidas a diversidade genética entre as espécies e nas partes da planta são ocasionadas pelas diferentes capacidades de absorção e de retenção (Greger; Wang; Neuschütz, 2005; Kimáková *et al.*, 2020; Kuang *et al.*, 2022). Em geral, a concentração de Hg na raiz é maior do que nas folhas e, ambas, maiores do que no caule e grãos, em AC e AN (Figura 3) (Cocking *et al.*, 1991; Mankovska; Steinnes, 1997; Martínez-Trinidad *et al.*, 2013; Podlasińska *et al.*, 2021; Sa *et al.*, 2023; Tabibian; Armin-Hashemi; Yousef-Torabian, 2020).

Em AC são encontrados os maiores valores de Hg e maior variação dos dados. A concentração de Hg nas folhas e no ritidoma tendem a variar mais com a proximidade com a fonte de poluição, pois são mais suscetíveis à incorporação do Hg atmosférico (Yang *et al.*, 2018). O Hg na parte aérea da planta, maior do que no solo e nas raízes, pode ser de origem atmosférica (Fernández-Martínez *et al.*, 2015; Fleck; Grigal; Nater, 1999). Comparando a distribuição de Hg em AC e AN, as angiospermas apresentaram diferença significativa em todos os compartimentos e, para as gimnospermas, não houve diferença significativa. Observamos poucos dados para as gimnospermas e estes podem estar sujeitos a viés de amostragem, em que a amostra coletada não é representativa.

A folha é considerada a principal responsável pela absorção de Hg atmosférico pela vegetação, é a superfície de troca bidirecional planta-atmosfera (Casagrande *et al.*, 2023; Ericksen; Gustin, 2004; Méndez-López *et al.*, 2022; Olson *et al.*, 2019; Poissant *et al.*, 2008). Não foi verificado forte correlação do Hg no solo e nas folhas, portanto o conteúdo de Hg nas folhas, sobretudo, é de origem atmosférica (Martínez-Trinidad *et al.*, 2013; Mélières *et al.*, 2003; Schneider *et al.*, 2019; Sa *et al.*, 2023; Schneider *et al.*, 2019; Tabatchnick; Nogaro; Hammerschmidt, 2012). A folha é vista como possível "amostrador espacial de Hg atmosférico", pois evidencia a concentração de Hg no ambiente (Arnold; Gustin; Weisberg, 2018). A comparação dos dados obtidos nos estudos analisados reafirma o aumento do Hg nas folhas em locais contaminados.

A incorporação de Hg pela folha é realizada por meio da respiração e da deposição atmosférica (Zheng *et al.*, 2016). O Hg⁰ absorvido pela folha é oxidado, e transformado em Hg²⁺, o qual é retido na estrutura da folha, principalmente nas nervuras, devido à sua afinidade com compostos químicos contendo o grupo funcional tiol (-SH) (Arnold; Gustin;

Weisberg, 2018; Laacouri, Nater.; Kolka, 2013; Carrasco-Gil *et al.*, 2013). Cerca de 80% do Hg depositado na folha é incorporado a planta e menos de 20% lixiviado (Guédron *et al.*, 2013). Aproximadamente 38% do Hg contido na folha é atribuída à deposição atmosférica, sendo esta concentração negativamente correlacionada com as chuvas, pois as folhas são lavadas (Suchara; Sucharová, 2008; Teixeira *et al.*, 2012; Wohlgemuth *et al.*, 2021).

O vento influencia a distribuição de Hg no dossel das árvores, na direção de incidência do vento tende a ter maior concentração de Hg nas folhas (Mcclenahen; Hutnik; Davis, 2013). No estudo de Yusupov *et al* (2022), o conteúdo de Hg na folha foi 1,5 vezes maior no lado da direção do vento. Resultado de maior contato com o ambiente, folhas mais externas contiveram 77% mais Hg do que no interior da copa (Laacouri; Nater; Kolka, 2013; Siwik; Campbell; Mierle, 2009). A emissão ou remissão de Hg pelo solo também pode acarretar maiores concentrações de Hg na folha, principalmente naquelas da parte inferior do dossel (Guédron *et al.*, 2018; Mcclenahen; Hutnik; Davis, 2013; Mélières *et al.*, 2003).

Além da proximidade com a fonte de poluição, o acúmulo de Hg na folha está associado a idade, espessura, área foliar e biomassa da folha (Alloway, 2012; Gerson *et al.*, 2022; Guédron *et al.*, 2018; Guentzel *et al.*, 1998; Laacouri; Nater; Kolka, 2013; Méndez-López *et al.*, 2022; Podlasińska *et al.*, 2021; Poissant *et al.*, 2008; Schneider *et al.*, 2019; Siwik; Campbell; Mierle, 2009; Terán-Mita *et al.*, 2013; Tyler; Olsson, 2006), diferenciado ao longo da estação de crescimento e da estação do ano (Graydon *et al.*, 2012; Ordak *et al.*, 2016). Com a senescência das folhas, há maior concentração de Hg, entretanto, a taxa de acumulação é menor, pois a atividade fotossintética é menor e limita a absorção de Hg (Méndez-López *et al.*, 2022; Wohlgemuth *et al.*, 2021). Verificamos translocação de Hg das folhas para o caule, mas a alta concentração de Hg em folhas mais velhas, evidencia que o Hg absorvido por esta não é todo translocado para outras partes da planta (Arnold; Gustin; Weisberg, 2018; Laacouri; Nater; Kolka, 2013).

As raízes são estruturas importantes para a fitoestabilização do Hg, pois absorvem Hg do solo e o retém em grande quantidade, influenciado pela presença de enxofre e fósforo no solo (Alloway, 2012; Tabibian; Armin-Hashemi; Yousef-Torabian, 2020; Yuan *et al.*, 2022; Woś *et al.*, 2019). As raízes auxiliam as plantas na resistência a metais, pois imobilizam o Hg minimizando a translocação deste para as partes aéreas (Fernández-Martínez *et al.*, 2015; Tabibian; Armin-Hashemi; Yousef-Torabian, 2020). Por espectroscopia, Wang *et al* (2018), investigaram a distribuição e mobilidade do Hg, em *Brassica juncea*, na presença de tiossulfato, composto de enxofre. O elemento auxiliou no acúmulo de Hg na planta pela ampliação da permeabilidade da membrana plasmática e na translocação de Hg das raízes, proporcionando o transporte do Hg da epiderme para o xilema. Sugere-se que o Hg da raiz foi transportado pelos tecidos vasculares por meio da sua associação com tióis solúveis através dos vasos condutores (Carrasco-Gil *et al.*, 2013). Notou-se acúmulo de Hg no feixe vascular, atestando o transporte de Hg pelo xilema da raiz para brotos (Laacouri.; Nater.; Kolka, 2013; Wang et al., 2018). Entretanto, somente cerca de 0,03 a 0,5% do Hg presente na raiz é translocado na parte aérea, pois 90% do Hg nas raízes foi acumulado nas paredes celulares e devido à baixa massa do Hg no citosol, tornase desprezável o transporte de longa distância na planta (Carrasco-Gil *et al.*, 2013; Greger; Wang; Neuschütz, 2005; Pereira *et al.*, 2005; Yuan *et al.*, 2022).

As maiores concentrações de Hg constatadas estão na raiz, evidenciando a contaminação do solo nos locais de amostra. Nas angiospermas, houve aumento superior a 34 vezes da AC para AN (Figura 3). Destaque para as espécies *Crupina vulgaris* e *Arthraxon hispidus*, que em ambientes contaminados acumularam alta concentração de HgT em suas raízes, indicadas para a fitorremediação. Para a família Astearaceae, comparamos o conteúdo de MeHg e HgT, ambas em AC, a mediana da concentração na raiz de HgT foi de 1500 ng·g⁻¹ e para MeHg foi de 3 ng·g⁻¹ (Figura 5). As concentrações de MeHg tendem a ser mais baixas, pois estar menos biodisponível no ambiente. A forma de contaminação humana recorrente por MeHg é pela dieta (Bisinoti; Jardim, 2004). É essencial a realização de estudos para o monitoramento de MeHg em plantas alimentícias devido à sua natureza bioacumulativa.

O tecido lenhoso é um compartimento com alto acúmulo de Hg, no ritidoma é devido a adsorção e à água que escorre pelo caule, e na parte interna devido a translocação do Hg absorvido pelas folhas pelo floema e pelas raízes pelo xilema (Arnold; Gustin; Weisberg, 2018; Bardelli *et al.*, 2022; Bishop *et al.*, 1998; Chu *et al.*, 2023; Méndez-López *et al.*, 2023; Navrátil *et al.*, 2017; Suchara; Sucharová, 2008). A adsorção de Hg no ritidoma das árvores é decorrente de partículas do solo carregadas pelo vento, deste modo o ritidoma das árvores é apontado como acumulador passivo de Hg (Bardelli *et al.*, 2022). Cerca de 65% do Hg contido nas partes aéreas das plantas esta retido no ritidoma das árvores e a presença de musgos e líquens pode contribuir com o alto acúmulo de Hg nestes compartimentos (Friedli *et al.*, 2007; Sa *et al.*, 2023; Zeng *et al.*, 2023). A quantidade de Hg no ritidoma de carvalho foi maior em áreas não inundadas, comparado a áreas inundadas, podemos inferir que o Hg atmosférico retido foi lavado (Suchara; Sucharová, 2008).

Os anéis de crescimento das árvores possibilitam observar o desenvolvimento das árvores, incluindo o histórico do Hg incorporado e translocado na planta. Verificamos maior

concentração de Hg nos anéis de crescimento proporcionalmente aos anos de intensas atividades industriais em locais próximos (Navrátil *et al.*, 2017; Sa *et al.*, 2023; Scanlon *et al.*, 2020; Yanai *et al.*, 2020). O Hg adsorvido ao ritidoma das árvores tem quantidade mínima translocada para o anel das árvores (Sa *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2018). A concentração de Hg no caule aumenta em consequência do aumento da biomassa (Adler; Verwijst; Aronsson, 2005).

Observamos maior concentração de Hg do caule das partes altas da planta, e Yanai *et al* (2020) atribuem esse fato a adsorção de Hg nos vasos condutores, durante o percurso do transporte de Hg pelo floema. Assim, hipotetizamos que o Hg no tecido lenhoso seja, predominantemente, de origem atmosférica (Chiarantini *et al.*, 2016; Navrátil *et al.*, 2017; Yanai *et al.*, 2020). A falta de atividade metabólica nesse compartimento, a porosidade e grande superfície de contato caule e atmosfera contribuem para adsorção de Hg a esta parte da planta (Chiarantini *et al.*, 2016; Sa *et al.*, 2023).

Percebemos maior quantidade de Hg no caule em ambientes contaminados. A transferência de Hg pelo xilema e floema e por adsorção justificam a amplitude dos dados da sua concentração no caule (Figura 3). A estrutura do caule em que foi medido o Hg também está relacionada com a amplitude dos dados. Quando citado no artigo o compartimento em que foi avaliado Hg no caule, comparamos as estruturas ritidomas e anéis de crescimento das árvores. No ritidoma das árvores identificamos os maiores valores em AC. Foram registrados baixos valores no anel das árvores, entretanto a menor concentração em AC corresponde a dez vezes mais que a menor concentração em AN e é superior a maior medida em AN. O conteúdo de Hg nos anéis das árvores analisadas é congruente com o início de atividades poluidoras próximas.

A serrapilheira, formada por partes da planta caídas no solo, é vista como a maior contribuinte de Hg, principalmente MeHg, para os ambientes florestais e constitui cerca de 40% do fluxo de Hg (Casagrande *et al.*, 2023; Rea *et al.*, 2002; Suchara; Sucharová, 2008; Tabatchnick; Nogaro; Hammerschmidt, 2012). O Hg das folhas representa cerca de 95% daquele presente na serrapilheira (Méndez-López *et al.*, 2022; Teixeira *et al.*, 2012), e caídas no solo, as folhas continuam contribuindo para assimilação de Hg no ambiente por sua alta capacidade de adsorção de Hg (Yang; Rose; Battarbee, 2002). O MeHg presente na serrapilheira é subsequentemente introduzido na teia alimentar por meio da ingestão ou contato direto com invertebrados, sendo bioacumulado nesses organismos e, posteriormente, biomagnificado ao longo da cadeia trófica (Ding *et al.*, 2011; Monteiro *et al.*, 2024).

Nas áreas contaminadas, os valores de MeHg também tendem a ser baixos, conforme verificado em estudo com plantas alimentícias (Gibičar *et al.*, 2009), como a batata (*Solanum tuberosum*), o tomate (*Solanum lycopersicum*), o rabanete (*Raphanus sativus*), a menta (*Mentha spicata*), o alho (*Allium cepa*), a beterraba (*Beta vulgaris*) e o feijão (*Phaseolus vulgaris*). Os valores da concentração de MeHg nas amostras variaram de 0,11 a 0,475 ng·g⁻¹ (Gibičar *et al.*, 2009). Os valores são preocupantes para a saúde da população, pois o MeHg é facilmente absorvido pelo corpo humano e disposto em todos as estruturas deciduais (Bisinoti; Jardim, 2004).

4.3 Características da concentração de Hg em espécies vegetais

Os processos de assimilação do Hg pelas plantas são fitoextração, fitotransformação, fitovolatização e exclusão. A fitoextração é o processo de sequestro do Hg do ambiente e translocação deste na planta (Fernández-Martínez *et al.*, 2015). Fitotransformação é a transformação do poluente em uma forma menos tóxica, e a fitovolatização é liberação deste novamente à área (Merkle, 2006). A exclusão consiste no Hg retido na raiz, impedido de translocação (Fernández-Martínez *et al.*, 2015). Em decorrência da fitoextração, as espécies podem se tornar hiperacumuladoras e estas são indicadas para a fitorremediação em áreas contaminadas (Mankovska; Steinnes, 1997). Entretanto, para espécies menos adaptadas, a alta concentração de Hg pode acarretar na diminuição da atividade fotossintética, raízes e mudas com crescimento limitado, na condução estomática e presença de menor quantidade de clorofila na folha (Arnold; Gustin; Weisberg, 2018; Carrasco-Gil *et al.*, 2013; Fernández-Martínez *et al.*, 2015; Tabibian; Armin-Hashemi; Yousef-Torabian, 2020).

Ainda não há consenso acerca de quanto Hg a planta deve acumular para ser considerada hiperacumuladora e outros termos são referidos nos artigos, como plantas tolerantes, indicadores ecológicos de Hg e espécie acumuladora de Hg. Qian *et al* (2018) definiram plantas tolerantes como plantas dominantes em uma área contaminada e indicou espécies tolerantes a Hg, como *Erica Ciliaris, Buddleja Lindleyana, Equisetum Ramosissimum* e *Sonchus Oleraceus*. As plantas pinheiro e carvalho (Suchara; Sucharová, 2008), batata doce, mandioca, arroz e amendoim (Ramlan *et al.*, 2022), *Betula* (Schneider *et al.*, 2019; Tobratov; Zheleznova, 2019; Zacharova; Ollerova, 2015) e *Bactris gasipaes* (Guédron *et al.*, 2018) são apontadas com indicadores ecológicos de Hg devido sua adaptabilidade em ambientes contaminados. As espécies *Erica Ciliaris* (Qian *et al.*, 2018), *Erato Polymnioides* (Mankovska; Steinnes, 1997), *Typha latifólia* (Zacharova; Ollerova,

2015) e *Larix gmelinii* (Sa *et al.*, 2023) são hiperacumuladoras, e *Miconia sp* (Mankovska; Steinnes, 1997) e *Juniperus deppeana* (Osuna-Vallejo *et al.*, 2019), fitoextratoras.

Espécies sempre verdes incorporam Hg atmosférico durante todo o ano, diferentemente das espécies decíduas, as quais a troca atmosférica é atenuada com a queda de suas folhas (Ordak *et al.*, 2016; Scanlon *et al.*, 2020). No verão e na primavera, há aumento no acúmulo de Hg, pois há ampliação da fotossíntese e presença das folhas nas decíduas (Méndez-López *et al.*, 2023). Na família Poaceae verificamos que suas folhas limitam o acúmulo de Hg, ao contrário da família Asteraceae que favorece a concentração de Hg (Terán-Mita *et al.*, 2013). *Betula alleghaniensis* e *Pinus strobus* apresentaram altas concentrações de Hg no caule, o que sugere maior transporte de Hg pelos vasos condutores nessas espécies e evidencia o acúmulo de Hg na biomassa ao longo do tempo (Yang *et al.*, 2018). Para *Betula*, representante da família Betulaceae, o conteúdo de Hg pode ser nove vezes maior ao final da estação de crescimento (Méndez-López *et al.*, 2023).

A família Poaceae abrange espécies consumidas na dieta humana, como o trigo, a aveia, o milho e o arroz, sendo este último o maior contaminante da população por MeHg no sudoeste da China (Feng *et al.*, 2008). A semente de arroz é classificada como acumuladora MeHg, presumidamente de origem atmosférica (Kobza, 2003; Meng *et al.*, 2010). Foi constatado baixa capacidade de translocação do Hg do solo para o grão de arroz, e correlação positiva do Hg²⁺ do solo com o Hg no arroz (Liu *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2017). Em razão da maior quantidade de MeHg na planta do que no solo, Gnamuš, Byrne, Horvat (2000) sugerem a metilação na planta ou na folha. Segundo Hall, St. Louis (2004), a concentração de MeHg no arroz é maior em área inundada, comparado a área não inundada, pois as áreas alagadas contribuem com a metilação do Hg e o tornam disponível para a planta (Fostier; Melendez-Perez; Richter, 2015; Meng *et al.*, 2010). Entretanto, a quantidade de Hg na água que o inunda não foi considerada determinante para o acúmulo de Hg no arroz, sendo atribuída à deposição atmosférica (Liu *et al.*, 2015).

5. CONCLUSÃO

O acúmulo de Hg na vegetação é superior em áreas próximas a atividades antrópicas com a liberação de Hg. A folha e o ritidoma das árvores podem ser utilizados como indicadores de Hg atmosférico, e a raiz para o Hg disponível no solo. As concentrações de Hg variam de acordo com as espécies e algumas são mais adaptadas a áreas contaminadas e podem auxiliar na purificação desses ambientes, como o gênero *Betula*, recomendado para a fitorremediação. A vegetação é determinante na distribuição global de Hg. O

desmatamento e incêndios florestais, além de liberarem o Hg contido na vegetação e no solo, limitam a absorção de Hg na área. Próximo a emissões de Hg, as florestas atenuam a sua dispersão. A conscientização da sociedade pode desempenhar papel fundamental na adoção de práticas mais sustentáveis, nas indústrias e meios de transporte, e na implementação de políticas e regulamentações acerca da emissão de Hg por atividades poluidoras e concentrações máximas permitidas em alimentos. A proteção do meio ambiente requer uma abordagem holística que engloba pesquisa, educação, conscientização e mudança de hábitos da sociedade, visto que altas concentrações de Hg em plantas podem ser risco para a biodiversidade e para a saúde humana.

REFERÊNCIAS

ADLER, Anneli; VERWIJST, Theo; ARONSSON, Pär. Estimation and relevance of bark proportion in a willow stand. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 2, p. 102-113, 2005.

AGORAMOORTHY, Govindasamy; CHEN, Fu-An; HSU, Minna J. Threat of heavy metal pollution in halophytic and mangrove plants of Tamil Nadu, India. **Environmental pollution**, v. 155, n. 2, p. 320-326, 2008.

ALLOWAY, Brian J. (Ed.). Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Springer Science & Business Media, 2012.

ALMEIDA, Marcelo D. et al. Mercury degassing from forested and open field soils in Rondônia, Western Amazon, Brazil. **Chemosphere**, v. 77, n. 1, p. 60-66, 2009.

ANALUDDIN, Kangkuso et al. The carrying capacity of estuarine mangroves in maintaining the coastal urban environmental health of Southeast Sulawesi, Indonesia. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 49, n. 3, p. 327-338, 2023.

ARNOLD, Jennifer; GUSTIN, Mae Sexauer; WEISBERG, Peter J. Evidence for nonstomatal uptake of Hg by aspen and translocation of Hg from foliage to tree rings in Austrian pine. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 3, p. 1174-1182, 2018.

ÁRVAY, Július et al. Assessment of environmental and health risks in former polymetallic ore mining and smelting area, Slovakia: Spatial distribution and accumulation of mercury in four different ecosystems. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 144, p. 236-244, 2017.

BARDELLI, Fabrizio et al. Mercury Speciation in Pinus Nigra Barks from Monte Amiata (Italy): New Insights from Hr-Xanes Spectroscopy. **Available at SSRN 4016962**, 2022.

BASRI; SAKAKIBARA, Masayuki; SERA, Koichiro. Mercury in soil and forage plants from artisanal and small-scale gold mining in the bombana area, Indonesia. **Toxics**, v. 8, n. 1, p. 15, 2020.

BISHOP, Kevin H. et al. Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal forest. **Biogeochemistry**, v. 40, p. 101-113, 1998.

BISINOTI, Márcia Cristina; JARDIM, Wilson F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, p. 593-600, 2004.

BLACKWELL, B. D.; DRISCOLL, C. T. Deposition of mercury in forests along a montane elevation gradient. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5363–5370, 2015.

BUDNIK, L. T., Casteleyn, L. Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. Science of the Total Environment, 720-734, 2019.

CALVERT, Jack G.; LINDBERG, Steve E. Mechanisms of mercury removal by O3 and OH in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 18, p. 3355-3367, 2005.

CARPI, A. et al. Gaseous mercury emissions from soil following forest loss and land use changes: Field experiments in the United States and Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 96, p. 423–429, 2014.

CARRASCO-GIL, Sandra et al. Mercury localization and speciation in plants grown hydroponically or in a natural environment. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 7, p. 3082-3090, 2013.

CASAGRANDE, Gabriela Cristina Rabello et al. Atmospheric mercury in forests: accumulation analysis in a gold mining area in the southern Amazon, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 4, p. 477, 2023.

CHIARANTINI, Laura et al. Black pine (Pinus nigra) barks as biomonitors of airborne mercury pollution. **Science of the Total Environment**, v. 569, p. 105-113, 2016.

CHOW, Elaine; TSUI, Martin Tsz-Ki. Elucidating microbial pathways of mercury methylation during litter decomposition. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 103, n. 4, p. 617-622, 2019.

CHU, Zhaohan et al. Large-Scale Observations Support Aboveground Vegetation as an Important Biological Mercury Sink in the Tibetan Plateau. **Environmental Science & Technology**, v. 57, n. 45, p. 17278-17290, 2023.

COCKING, Dean et al. Compartmentalization of mercury in biotic components of terrestrial flood plain ecosystems adjacent to the South River at Waynesboro, VA. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 57, p. 159-170, 1991.

CORRÊA, T. L. **Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de suas disponibilidades em rochas e sedimentos: o efeito na cadeia trófica**. 2006. 143 f. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

DAVIS, Donald D.; MCCLENAHEN, James R.; HUTNIK, Russell J. Selection of a biomonitor to evaluate mercury levels in forests of Pennsylvania. **Northeastern Naturalist**, v. 9, n. 2, p. 183-192, 2002.

DING, Zhenhua et al. Distribution of Hg in mangrove trees and its implication for Hg enrichment in the mangrove ecosystem. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 2, p. 205-212, 2011.

DRISCOLL, Charles T. et al. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 10, p. 4967-4983, 2013.

DU, Buyun et al. Mercury distribution in the foliage and soil profiles of a subtropical forest: Process for mercury retention in soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 205, p. 106337, 2019.

DURNFORD, D. et al. Long-range transport of mercury to the Arctic and across Canada. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 10, n. 13, p. 6063-6086, 2010.

ERICKSEN, J. A. et al. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 12, p. 1613–1622, 2003.

ERICKSEN, J. A.; GUSTIN, M. S. Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 324, n. 1–3, p. 271–279, 2004.

FENG, X. et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 326–332, 2008.

FERNANDES, Iara Oliveira et al. Mercury distribution in organisms, litter, and soils of the Middle Araguaia floodplain in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-16, 2024.

FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, Rodolfo et al. Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines. **Geoderma**, v. 253, p. 30-38, 2015.

FLECK, J. A.; GRIGAL, D. F.; NATER, E. A. Mercury uptake by trees: an observational experiment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 115, p. 513-523, 1999.

FISHER, Jenny A. et al. A synthesis of mercury research in the Southern Hemisphere, part 2: Anthropogenic perturbations. Ambio, v. 52, n. 5, p. 918-937, 2023.

FOSTIER, Anne Hélène; MELENDEZ-PEREZ, José Javier; RICHTER, Larissa. Litter mercury deposition in the Amazonian rainforest. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 605-610, 2015.

FRESCHOLTZ, Toby F. et al. Assessing the source of mercury in foliar tissue of quaking aspen. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 22, n. 9, p. 2114-2119, 2003.

FRIEDLI, H. R. et al. Mercury in vegetation and organic soil at an upland boreal forest site in Prince Albert National Park, Saskatchewan, Canada. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, v. 112, n. G1, 2007.

GANZEI, K. S. et al. Mercury Content in the Soil-Vegetation Cover of Russky and Shkot Islands (Peter the Great Bay, Primorsky Territory). **Geochemistry International**, v. 59, n. 5, p. 537–544, 2021.

GERSON, Jacqueline R. et al. Amazon forests capture high levels of atmospheric mercury pollution from artisanal gold mining. **Nature communications**, v. 13, n. 1, p. 559, 2022.

GIBIČAR, Darija et al. Human exposure to mercury in the vicinity of chlor-alkali plant. **Environmental research**, v. 109, n. 4, p. 355-367, 2009.

GNAMUŠ, Aleš; BYRNE, Anthony R.; HORVAT, Milena. Mercury in the soil-plant-deerpredator food chain of a temperate forest in Slovenia. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 16, p. 3337-3345, 2000.

GORDANIĆ, Stefan V. et al. A detailed survey of agroecological status of Allium ursinum across the republic of Serbia: Mineral composition and bioaccumulation potential. **Heliyon**, v. 9, n. 11, 2023.

GRAYDON, J. A. et al. The role of terrestrial vegetation in atmospheric Hg deposition: Pools and fluxes of spike and ambient Hg from the METAALICUS experiment. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 26, n. 1, 2012.

GREGER, Maria; WANG, Yaodong; NEUSCHÜTZ, Clara. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. **Environmental Pollution**, v. 134, n. 2, p. 201-208, 2005.

GUÉDRON, Stéphane et al. Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impacted by a chlor-alkali plant (Grenoble, France): Contribution of canopy uptake. **Science of the Total Environment**, v. 445, p. 356-364, 2013.

GUÉDRON, Stéphane et al. Mercury isotopic fractionation during pedogenesis in a tropical forest soil catena (French Guiana): Deciphering the impact of historical gold mining. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 20, p. 11573-11582, 2018.

GUENTZEL, Jane L. et al. Mercury and major ions in rainfall, throughfall, and foliage from the Florida Everglades. **Science of the Total Environment**, v. 213, n. 1-3, p. 43-51, 1998.

HALL, Britt D.; ST. LOUIS, Vincent L. Methylmercury and total mercury in plant litter decomposing in upland forests and flooded landscapes. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 19, p. 5010-5021, 2004.

HE, Bei et al. Threat of heavy metal contamination in eight mangrove plants from the Futian mangrove forest, China. **Environmental geochemistry and health**, v. 36, p. 467-476, 2014.

HUANG, S. et al. Study of mercury transport and transformation in mangrove forests using stable mercury isotopes. **Science of the Total Environment**, v. 704, 2020.

HUANG, S. et al. The Hg behaviors in mangrove ecosystems revealed by Hg stable isotopes: a case study of Maowei mangrove. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 17, p. 25349–25359, 2022.

HUANG, X. et al. Heavy metal pollution and ecological assessment around the Jinsha coalfired power plant (China). **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 12, 2017.

HSU-KIM, Heileen et al. Challenges and opportunities for managing aquatic mercury pollution in altered landscapes. **Ambio**, v. 47, p. 141-169, 2018.

IVERFELDT, Åke. Mercury in forest canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. **Water Air & Soil Pollution**, v. 56, p. 553-564, 1991.

KIMÁKOVÁ, Tatiana et al. Mercury accumulation in plants from contaminated arable lands in Eastern Slovakia. **Annals of Agricultural and Environmental Medicine**, v. 27, n. 1, p. 29-35, 2020.

KOBZA, J. Heavy metal pollution in soils and plants in conditions of Slovakia. In: Innovative Soil-plant Systems for Sustainable Agricultural Practices: Proceedings of an International Workshop: 3-7 June 2002, Izmir, Turkey. OECD Publishing, 2003. p. 230.

KODAMATANI, Hitoshi et al. Behavior of mercury from the fumarolic activity of Mt. Myoko, Japan: production of methylmercury and ethylmercury in forest soil. **Environmental earth sciences**, v. 77, p. 1-9, 2018.

KUANG, Xiaoxu et al. A Preliminary Study on Mercury Contamination in Artisanal and Small-Scale Gold Mining Area in Mandalay Region, Myanmar by using Plant Samples. **Pollution**, v. 8, n. 1, p. 225-238, 2022.

LAACOURI, A.; NATER, E. A.; KOLKA, R. K. Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, U.S.A. **Environmental** Science and Technology, v. 47, n. 18, p. 10462–10470, 2013.

LI, Chan et al. Biomagnification and trophic transfer of total mercury and methylmercury in a sub-tropical montane forest food web, southwest China. **Chemosphere**, v. 277, p. 130371, 2021.

LIN, C. J.; SINGHASUK, P.; PEHKONEN, S. O. Atmospheric chemistry of mercury. **Environmental chemistry and toxicology of mercury**, v. 4, p. 113-153, 2012.

LINDBERG, S. E. et al. Air/surface exchange of mercury vapor over forests—the need for a reassessment of continental biogenic emissions. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 5, p. 895-908, 1998.

LINDBERG, Steve E.; DONG, Weijin; MEYERS, Tilden. Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 33, p. 5207-5219, 2002.

LIU, H. et al. Distribution characteristics, bioaccumulation, and sources of mercury in rice at Nansi Lake area, Shandong province, China. 2015.

LIU, Ruhai et al. Distribution and speciation of mercury in the peat bog of Xiaoxing'an Mountain, northeastern China. **Environmental Pollution**, v. 124, n. 1, p. 39-46, 2003.

LIU, W. et al. Hyperspectral inversion of mercury in reed leaves under different levels of soil mercury contamination. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 18, p. 22935–22945, 2020.

MA, Ming; DU, Hongxia; WANG, Dingyong. A new perspective is required to understand the role of forest ecosystems in global mercury cycle: a review. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 102, n. 5, p. 650-656, 2019.

MAHBUB, Khandaker Rayhan et al. Are the existing guideline values adequate to protect soil health from inorganic mercury contamination? **Environment international**, v. 117, p. 10-15, 2018.

MANIKANDAN, R.; SAHI, S. V.; VENKATACHALAM, P. Impact assessment of mercury accumulation and biochemical and molecular response of Mentha arvensis: A potential hyperaccumulator plant. **Scientific World Journal**, v. 2015, 2015.

MANKOVSKA, B.; STEINNES, E. Multivariate analysis of element data from needles of Pinus sylvestris L. and Picea abies (L.) Karst. Samples used to monitor atmospheric deposition in area of aluminium plant. **Ekologia(Bratislava)/Ecology(Bratislava)**, v. 16, n. 2, p. 213-223, 1997.

MARTÍNEZ-TRINIDAD, Sergio et al. Total mercury in terrestrial systems (air-soil-plantwater) at the mining region of San Joaquín, Queretaro, Mexico. **Geofísica internacional**, v. 52, n. 1, p. 43-58, 2013. MCCLENAHEN, James R.; HUTNIK, Russell J.; DAVIS, Donald D. Spatial and temporal patterns of bioindicator mercury in Pennsylvania oak forest. **Journal of environmental quality**, v. 42, n. 2, p. 305-311, 2013.

MÉLIÈRES, Marie-Antoinette et al. Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. Science of the total environment, v. 311, n. 1-3, p. 261-267, 2003.

MÉNDEZ-LÓPEZ, Melissa et al. Mercury in a birch forest in SW Europe: Deposition flux by litterfall and pools in aboveground tree biomass and soils. **Science of The Total Environment**, v. 856, p. 158937, 2023.

MÉNDEZ-LÓPEZ, Melissa et al. Needle age and precipitation as drivers of Hg accumulation and deposition in coniferous forests from a southwestern European Atlantic region. **Environmental Research**, v. 215, p. 114223, 2022.

MENG, Bo et al. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (Oryza sativa L.) plants and possible bioaccumulation pathways. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 4951-4958, 2010.

MERKLE, S. A. Engineering Forest trees with heavy metal resistance genes. Silvae Genetica, v. 55, n. 6, p. 263–268, 2006.

MILLHOLLEN, A. G.; OBRIST, D.; GUSTIN, M. S. Mercury accumulation in grass and forb species as a function of atmospheric carbon dioxide concentrations and mercury exposures in air and soil. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 889–897, 2006.

MONTEIRO, Lucas Cabrera et al. Mercury distribution, bioaccumulation, and biomagnification in riparian ecosystems from a neotropical savanna floodplain, Araguaia River, central Brazil. **Environmental Research**, v. 252, p. 118906, 2024.

MUKHERJEE, Arun B.; NUORTEVA, Pekka. Toxic metals in forest biota around the steel works of Rautaruukki Oy, Raahe, Finland. **Science of the total environment**, v. 151, n. 3, p. 191-204, 1994.

NAVRÁTIL, Tomáš et al. The history of mercury pollution near the Spolana chlor-alkali plant (Neratovice, Czech Republic) as recorded by Scots pine tree rings and other bioindicators. **Science of the total environment**, v. 586, p. 1182-1192, 2017.

NIU, Zhenchuan et al. The linear accumulation of atmospheric mercury by vegetable and grass leaves: potential biomonitors for atmospheric mercury pollution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 6337-6343, 2013.

OBRIST, Daniel et al. Particulate-phase and gaseous elemental mercury emissions during biomass combustion: controlling factors and correlation with particulate matter emissions. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 3, p. 721-727, 2008.

OBRIST, Daniel et al. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. **Ambio**, v. 47, p. 116-140, 2018.

OLSON, C. L. et al. Mercury in tundra vegetation of Alaska: Spatial and temporal dynamics and stable isotope patterns. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 1502–1512, 2019.

ORDAK, M. et al. Seasonal Variations of Mercury Levels in Selected Medicinal Plants Originating from Poland. **Biological Trace Element Research**, v. 173, n. 2, p. 514–524, 2016.

OSUNA-VALLEJO, Verónica et al. Total mercury in plant tissue from a mining landscape in western Mexico. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 102, p. 19-24, 2019.

PAGE, Matthew J. et al. The PRISMA 2020 statement: an updated guideline for reporting systematic reviews. **Bmj**, v. 372, 2021.

PAN, Jiafang et al. Risk Assessments of Plant Leaf and Soil Mercury Pollution in Different Functional Areas of Changchun City. **Forests**, v. 14, n. 6, p. 1108, 2023.

PECH, Paweł et al. Metals in plant functional types of ombrotrophic peatlands in the Sudetes (SW Poland). Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 82, n. 4, p. 506-519, 2022.

PEREIRA, E. et al. Mercury in plants from fields surrounding a contaminated channel of Ria de Aveiro, Portugal. **Soil & sediment contamination**, v. 14, n. 6, p. 571-577, 2005

PODLASIŃSKA, Joanna et al. Bioaccumulation of Trace Metals in Groenlandia densa Plant Reintroduced in Western Pomerania. **Processes**, v. 9, n. 5, p. 808, 2021.

POISSANT, L. et al. Mercury concentrations and foliage/atmosphere fluxes in a maple forest ecosystem in Québec, Canada. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 113, n. 10, 2008.

POKHREL, Balram et al. Sources and environmental processes of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury along a southern slope of the Central Himalayas, Nepal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 13843-13852, 2016.

QIAN, Xiaoli et al. Total mercury and methylmercury accumulation in wild plants grown at wastelands composed of mine tailings: Insights into potential candidates for phytoremediation. **Environmental pollution**, v. 239, p. 757-767, 2018.

RAJ, Deep; MAITI, Subodh Kumar. Risk assessment of potentially toxic elements in soils and vegetables around coal-fired thermal power plant: A case study of Dhanbad, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 11, p. 699, 2020.

RAMLAN et al. Pollution and contamination level of Cu, Cd, and Hg heavy metals in soil and food crop. **International journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 3, p. 1153-1164, 2022.

REA, A. W. et al. Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixedhardwood forests. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 133, p. 49-67, 2002.

RISCH, Martin R. et al. Atmospheric mercury deposition to forests in the eastern USA. Environmental Pollution, v. 228, p. 8-18, 2017.

RUDNICK, R. L. Composition of the Continental Crust. v. 3, **Treatise on Geochimistry**, 2003.

SA, Rula et al. Distribution characteristics of mercury concentration and estimation of mercury pools in different age groups of Larix gmelinii forests of Daxing'an Mountain. **Environmental Pollution**, v. 338, p. 122653, 2023.

SANTANA, Otacílio Antunes et al. Soil and "Cerrado" trees nutrients and metals in adjacent sanitary landfill area. **Cerne**, v. 14, n. 3, p. 212-219, 2008.

SCANLON, T. M. et al. Mercury accumulation in tree rings: observed trends in quantity and isotopic composition in Shenandoah National Park, Virginia. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 125, n. 2, p. e2019JG005445, 2020.

SCHNEIDER, Larissa et al. Using tree rings to track atmospheric mercury pollution in Australia: The legacy of mining in Tasmania. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 10, p. 5697-5706, 2019.

SELIN, Noelle E. et al. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 112, n. D2, 2007.

SELIN, Noelle E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. **Annual review of** environment and resources, v. 34, p. 43-63, 2009.

SIWIK, Eden IH; CAMPBELL, Linda M.; MIERLE, Gregory. Fine-scale mercury trends in temperate deciduous tree leaves from Ontario, Canada. **Science of the total environment**, v. 407, n. 24, p. 6275-6279, 2009.

SUCHARA, I.; SUCHAROVÁ, J. Mercury distribution around the Spolana chlor-alkali plant (central Bohemia, Czech Republic) after a catastrophic flood, as revealed by bioindicators. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 2, p. 352–361, 2008.

TABATCHNICK, Melissa D.; NOGARO, Géraldine; HAMMERSCHMIDT, Chad R. Potential sources of methylmercury in tree foliage. **Environmental pollution**, v. 160, p. 82-87, 2012.

TABIBIAN, Sahar; ARMIN-HASHEMI, Seyed; YOUSEF-TORABIAN, Seyed. Mercury pollution in hornbeam (Carpinus betulus) trees in green space at industrial park area (Iran). **Temas agrarios**, v. 25, n. 1, p. 48-53, 2020.

TANG, Ronggui et al. Spatial distribution and temporal trends of mercury and arsenic in remote timberline coniferous forests, eastern of the Tibet Plateau, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 11658-11668, 2015.

TEIXEIRA, Daniel C. et al. Litterfall mercury deposition in Atlantic forest ecosystem from SE–Brazil. **Environmental pollution**, v. 164, p. 11-15, 2012.

TEIXEIRA, Daniel C.; LACERDA, Luiz D.; SILVA-FILHO, Emmanoel V. Foliar mercury content from tropical trees and its correlation with physiological parameters in situ. **Environmental pollution**, v. 242, p. 1050-1057, 2018.

TERÁN-MITA, T. A. et al. High altitude artisanal small-scale gold mines are hot spots for Mercury in soils and plants. **Environmental Pollution**, v. 173, p. 103–109, 2013.

TOBRATOV, Sergei A.; ZHELEZNOVA, Olga S. Transformation of the biogeochemical flows of mercury in the ecosystems of abandoned agricultural lands in Russia. **Amazonia Investiga**, v. 8, n. 23, p. 804-820, 2019.

TYLER, G.; OLSSON, T. The importance of atmospheric deposition, charge and atomic mass to the dynamics of minor and rare elements in developing, ageing, and wilted leaves of beech (Fagus sylvatica L.). **Chemosphere**, v. 65, n. 2, p. 250–260, 2006.

UN Environment, 2019. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland

WANG, Dingyong; SHI, Xiaojun; WEI, Shiqiang. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. **Science of the total environment**, v. 304, n. 1-3, p. 209-214, 2003.

WANG, Jianxu et al. Thiosulphate-induced phytoextraction of mercury in Brassica juncea: Spectroscopic investigations to define a mechanism for Hg uptake. **Environmental pollution**, v. 242, p. 986-993, 2018.

WANG, X. et al. Assessment of Global Mercury Deposition through Litterfall. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 16, p. 8548–8557, 2016.

WANG, Xun et al. Root uptake dominates mercury accumulation in permafrost plants of Qinghai-Tibet Plateau. **Communications Earth & Environment**, v. 3, n. 1, p. 287, 2022.

WASSERSTEIN, Ronald L.; LAZAR, Nicole A. The ASA statement on p-values: context, process, and purpose. **The American Statistician**, v. 70, n. 2, p. 129-133, 2016.

WOHLGEMUTH, Lena et al. Physiological and climate controls on foliar mercury uptake by European tree species. **Biogeosciences Discussions**, v. 2021, p. 1-30, 2021.

WON, Jong Hyun; PARK, Jae Young; LEE, Tai Gyu. Mercury emissions from automobiles using gasoline, diesel, and LPG. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 35, p. 7547-7552, 2007.

WOŚ, Bartłomiej et al. Mercury concentration in Technosols and alder tissue from a plantation on a combustion waste disposal site. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, p. 1-13, 2019.

WU, Yi et al. Ecological Safety and Spatial Distribution of Mercury and Arsenic in Qinghai Spruce Ecosystems in Remote Plateau Mountains, Northwest China. **Forests**, v. 13, n. 8, p. 1269, 2022.

XU, Jingying et al. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. **Environment international**, v. 74, p. 42-53, 2015.

XU, X. et al. The local impact of a coal-fired power plant on inorganic mercury and methylmercury distribution in rice (Oryza sativa L.). **Environmental Pollution**, v. 223, p. 11–18, 2017.

XU, Zhidong et al. The mercury flow through a terrestrial songbird food chain in subtropical pine forest: Elucidated by Bayesian isotope mixing model and stable mercury isotopes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 459, p. 132263, 2023.

YANAI, Ruth D. et al. New approaches to understand mercury in trees: Radial and longitudinal patterns of mercury in tree rings and genetic control of mercury in maple sap. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, p. 1-10, 2020.

YANG, Handong; ROSE, Neil L.; BATTARBEE, Richard W. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. Science of the **Total Environment**, v. 285, n. 1-3, p. 197-208, 2002.

YANG, Yang et al. Concentrations and content of mercury in bark, wood, and leaves in hardwoods and conifers in four forested sites in the northeastern USA. **PLoS One**, v. 13, n. 4, p. e0196293, 2018.

YUAN, W. et al. Mercury Uptake, Accumulation, and Translocation in Roots of Subtropical Forest: Implications of Global Mercury Budget. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 19, p. 14154–14165, 2022.

YUSUPOV, D. V. et al. Poplar tree (Populus balsamifera L.) as indicator of mercury emission from a point source. **Chemosphere**, v. 287, p. 132157, 2022.

ZACHAROVA, A.; OLLEROVA, H. The experience with dendrochronological analysis of mercury in forest tree species in slovakia. In: **15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2015**. 2015.

ZENG, Shufang et al. Mercury accumulation and dynamics in montane forests along an elevation gradient in Southwest China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 119, p. 1-10, 2022.

ZENG, Shufang et al. Understanding heavy metal distribution in timberline vegetations: A case from the Gongga Mountain, eastern Tibetan Plateau. **Science of the Total Environment**, v. 874, p. 162523, 2023.

ZHANG, C. et al. Soil Mercury Accumulation and Emissions in a Bamboo Forest in a Compact Fluorescent Lamp Manufacturing Area. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 16–22, 2019.

ZHANG, Fudong et al. Terrestrial mercury and methylmercury bioaccumulation and trophic transfer in subtropical urban forest food webs. **Chemosphere**, v. 299, p. 134424, 2022.

ZHENG, W. et al. Mercury isotope compositions across North American forests. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 30, n. 10, p. 1475–1492, 2016.

ZHOU, Jun et al. Mercury concentrations and pools in four adjacent coniferous and deciduous upland forests in Beijing, China. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, v. 122, n. 5, p. 1260-1274, 2017.

ZHOU, Jun et al. Mercury in terrestrial forested systems with highly elevated mercury deposition in southwestern China: The risk to insects and potential release from wildfires. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 188-196, 2016.

ZHOU, Jun et al. Vegetation uptake of mercury and impacts on global cycling. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 2, n. 4, p. 269-284, 2021.

ZHURKOVA, I. S. Mercury migration in post-fire conditions. **Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering**, v. 331, n. 7, p. 63–70, 2020.

CHAPTER 2

SPATIAL DISTRIBUTION OF MERCURY IN VEGETATION AND SOIL IN A CONSERVATION UNIT NEAR HIGHWAYS

ABSTRACT

Mercury (Hg) is a potentially toxic element with bioaccumulation and biomagnification properties in the food chain. Plants can be used to assess Hg environmental contamination as they absorb it from the environment and incorporate it into their physical structure. Leaves facilitate dynamic exchange between plants and the atmosphere serving as bioindicators of atmospheric Hg concentration. However, during litter formation, incorporated Hg is released into the environment. In this study, we conducted a spatial distribution analysis of Hg concentration in vegetation and soil at Águas Emendadas Ecological Station, considering highways as potential Hg sources. Additionally, we estimated the contribution of leaves to litter Hg. We collected leaves and soil samples at 33 points starting from the edges towards the interior of Esecae. Total mercury (THg) quantification in samples was performed using thermal decomposition atomic absorption spectrometry (TDAAS) with portable RA-915+ equipment coupled to a pyrolysis chamber (Pyro-915+). Ordinary kriging and cokriging were employed to produce THg trend surfaces in soil and vegetation. The contribution of Hg from leaves to the soil was estimated by multiplying THg concentrations in leaves by annual litterfall. The mean THg levels in vegetation at the edge and two kilometers from highways were 36.22 and 23.9 ng·g-1, respectively. In soil with higher concentrations observed near highways, THg ranged from 9.94 to 114.06 ng·g-1. Kriging analysis showed elevated Hg concentrations at the station boundaries. In vegetation, higher accumulation towards the north coincided with the predominant wind direction and higher elevation. In soil, the higher values inside the station compared to vegetation may be due to leaching and greater Hg mobility. Vegetation inside the station presented lower values possibly due to the vegetation acting on the station boundaries as a barrier to the dispersion of Hg and retaining significant amounts from the roads. Alternatively, vegetation contributes to increased soil Hg through litter formation and decomposition, with an average of 34.4 ng·g-1 THg in station leaves, annually contributing 13.6 ug·m-2 THg to litter. Vegetation acts as a barrier to atmospheric Hg dispersion into the station's interior, recommending tree planting in buffer zones to filter atmospheric pollution.

Key words: Mercury; vegetation; Cerrado; kriging; roads; environmental pollution;

1. INTRODUCTION

Society's development based on natural resource exploitation and industrialization have caused environment degradation and disrupted biogeochemical cycles in natural environments (Wong; Li; Thornton, 2006). As a result of environmental anthropization, alterations in mercury (Hg) concentrations between environmental compartments have been observed due to mining, industries and fossil fuel combustion (Casagrande *et al.*, 2023; Huang *et al.*, 2017; Won; Park; Lee, 2007). Environmental contamination by Hg on a global scale causes negative impacts on environmental and human health and is associated with neurological damage and dementia in exposed populations (Chen *et al.*, 2017; Sakamoto *et al.*, 2018). In pregnant women, Hg can cross the placental barrier and contaminate the fetus, potentially affecting neurological development (Yorifuji; Tsuda; Harada, 2013). Therefore, Hg contamination poses a significant socio-environmental challenge, requiring scientific investigations into Hg dynamics in the environment.

Plants can be used to assess environmental Hg contamination as they absorb Hg from the atmosphere and soil, incorporating it into their physical structure (Ericksen; Gustin, 2004; Hanson et al., 1995). Leaves facilitate dynamic exchange between plants and the atmosphere, allowing atmospheric Hg absorbed by the plant to be volatilized and released back into the atmosphere (Hanson et al., 1995; Olson et al., 2019; Rea et al., 2002). The release or assimilation of Hg is determined by photosynthetic processes and Hg concentration in the air (Du et al., 2019). Only about 5% of Hg retained in roots is translocated to the aboveground parts of the plant due to Hg's strong binding to root cell walls (Frescholtz et al., 2003; Wang et al., 2012). Higher atmospheric Hg concentrations are reflected in greater leaf absorption, while root Hg reflects Hg present in the soil (Frescholtz et al., 2003). Atmospheric Hg can be incorporated into leaves during respiration through stomatal openings or accumulate on the leaf surface through atmospheric deposition (Ericksen; Gustin, 2003; Laacouri; Nater; Kolka, 2013; Maserti; Ferrara, 1991). Leaf Hg content tends to increase with proximity to pollution sources, and atmospheric deposition is the primary source of leaf Hg. Consequently, leaves are efficient biomonitors of environmental Hg contamination (Blackwell; Driscoll, 2015; Kuang et al., 2022).

Mercury incorporated into plants is subsequently released into the environment with litter formation and decomposition representing about 80% of Hg input into the ecosystem (Kang *et al.*, 2019; Rea *et al.*, 2002; Tabatchnick, Nogaro; Hammerschmidt, 2012). Leaves constitute most of the litter and continue to retain Hg from the environment even on the

ground (Méndez-López *et al.*, 2022; Yang; Rose; Battarbee, 2002). Hg in litter contributes to environmental contamination and its entry into the trophic web, starting with invertebrates bioaccumulating in organism tissues and biomagnifying (Feng *et al.*, 2008; Méndez-López et al., 2022; Monteiro *et al.*, 2024).

Regarding anthropogenic sources of Hg, fossil fuel combustion accounts for approximately 24% of global Hg emissions (UN, 2019). Highways are associated with Hg and potentially toxic gas emissions, especially those with heavy vehicle traffic. Studies have reported Hg concentrations of 571.1 ng·l⁻¹ in gasoline and 185.7 ng·l⁻¹ in diesel, with Hg emission rates from vehicles at 60 km·h⁻¹ ranging from 0.6 to 2.5 mg·h⁻¹ and 0.7 to 1.9 mg·h⁻¹ for gasoline and diesel, respectively (Won; Park; Lee, 2007). The authors found a correlation between traffic volume on highways and air Hg levels, which were higher in heavily trafficked areas. Vehicle emissions expose vegetation, with elemental Hg emitted at ground level being the form of Hg present in emissions, representing 90% of the Hg source for plants (Al-Shidi.; Al-Reasi; Sulaiman, 2022; Obrist *et al.*, 2017).

In the Cerrado biome, 45% of natural areas have been converted to agriculture (MapBiomas, 2022), making it the most deforested biome in 2023 (RAD 2023, 2024). Natural area conversion and deforestation are potential sources of Hg emissions, along with frequent wildfires and vehicle traffic for agricultural product transport (Fisher et al., 2023; Kumar et al., 2018; Wang et al., 2016). Therefore, monitoring studies of environmental contamination in this biome are necessary. Considering that only 12% of the Cerrado is under protection, our study focuses on the Águas Emendadas Ecological Station (Esecae), a conservation unit surrounded by Federal highways and agriculture. Highways have been identified as a source of Hg in Esecae soil (Rodrigues et al., 2022). However, their influence on local vegetation has not been studied, which could act as a barrier to Hg dissipation within the unit. This study aims to investigate the following questions: Do highways influence the spatial distribution of Hg in Esecae vegetation? Does soil Hg concentration determine vegetation Hg concentration, or does vegetation accumulation lead to soil Hg? Is there terrain influence on this distribution? These results will provide unprecedented data on Hg concentrations in Cerrado vegetation and the impacts of proximity to highways, supporting local and regional decision-making and contributing to reflection on the environmental impacts of the current fossil fuel-based development model.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 Study Area

Águas Emendadas Ecological Station is in Planaltina-DF, 40 kilometers from Brasília, within the Cerrado biome (Figure 1). The typical vegetation of the area includes tropical savanna, encompassing grassland, savanna, and forest formations (Sano *et al.*, 2019; Sano *et al.*, 2007). Esecae covers an area of 10,547.21 hectares and includes mentioned phytophysiognomies, predominantly composed of savannas with forest formations along waterways (Figure 1). The prevailing wind directions in the area are northeast and east (INMET, 2019). According to the Köppen classification, the climate is tropical and tropical altitude (Aw, Cwa, and Cwb) (Castro *et al.*, 2020). The predominant soil types are Latosols, with the presence of Neosols, Cambisols, and Gleisols (Lacerda; Barbosa, 2012).



Figure 1. Location map of Esecae, land use and land cover, and collection points for vegetation and soil samples.

Esecae is a strict nature reserve aiming at the protection and preservation of nature and the advancement of scientific research (Brasil, 2000). Esecae plays a crucial role in regulating water resources in the region, covering waters from the Tocantins and Plata River basins, which extend through parts of Latin America, and the sub-basin of Ribeirão Mestre D'Armas, important for water supply in the Federal District. Due to its significance, the Esecae was awarded the Water and Heritage Shield by the International Council on Monuments and Sites (ICOMOS-Netherlands) in 2018 and was classified by UNESCO as a core area of the Cerrado Biosphere Reserve in 1992.

However, Esecae is surrounded by highways (DF-128, DF-345, BR-020, and DF-205) and is close to agricultural areas, which may influence the concentration of Hg in its vegetation. In highways, Hg is emitted through fossil fuel combustion and mechanical wear (Al-Shidi.; Al-Reasi; Sulaiman, 2022; Won; Park; Lee, 2007). Considering the average annual traffic volume on highways DF 205 and BR 020 in 2018, there were 11.439 and 6.364 vehicles per day, respectively (author's request – DER). Agricultural areas contribute through land use conversion, deforestation, and pesticide use (Tobratov; Zheleznova, 2019; UNEP, 2013). In the southern hemisphere, fire use and deforestation are major contributors to Hg emissions (Fisher *et al.*, 2023).

2.2 Data Collection

Green leaf samples, including petioles, were collected from four plants at 28 points within Esecae and we classify species according to. These points were located within a tenmeter radius from the collection point, starting from the edges towards the interior, in one and two kilometers (km) from the highway. After collection, the leaves were stored in paper bags to prevent transpiration. Subsequently, the samples were dried in an oven at 60°C for approximately 48 hours. In the Environmental Geochemistry Laboratory at the UnB Planaltina Campus, the samples were crushed in an electric grinder (20 micrometers), ground in a ceramic mill, sieved, and stored in microtubes at room temperature.

The soil sampling was conducted at the same locations as vegetation sampling, from the highway edges towards the interior of Esecae, at 33 collection points. A Dutch auger was used to collect soil at a depth of 0-20 cm, which was stored in plastic bags. Soil samples were dried in an oven for 24 hours at temperatures above 60°C. Subsequently, the material was ground, sieved, and stored in plastic containers at room temperature. Both collections were carried out from November 2018 to March 2019.

2.3 Chemical Analysis

The chemical analysis of leaf and soil was performed at the Analytical and Environmental Chemistry Laboratory of the University of Brasília. Total mercury (THg) quantification of the samples, leaf and soil, was carried out by thermal decomposition atomic absorption spectrometry (TDAAS) using the portable RA-915+ device coupled to a pyrolysis chamber (Pyro-915+) (Lumex Instruments, St. Petersburg, Russia). This equipment has Zeeman effect correction and does not require chemical treatment of the samples (Sholupov *et al.*, 2004).

The analytical curve was created with aliquots of 0.5, 5.0, 10, 20, 30, and 40 μ g·mL⁻¹ from the standard atomic absorption solution of 1000 μ g·mL⁻¹ of Hg 10% diluted in Nanopure water. The accuracy of the analytical methods was determined by quantifying THg in certified reference materials NIST SRM-1515 apple leaves (vegetation) and NIST 2709a San Joaquin (soil), with recoveries between 80 and 110%, as recommended by the National Institute of Metrology, Quality and Technology (INMETRO, 2020).

2.4 Geostatistical Analysis

The geostatistic spatially characterizes a variable considering its values and spatial positioning (Bernardi *et al.*, 2015), estimates uncollected values based on their neighborhood, and presents the uncertainty of the calculated estimate (Yamamoto & Landim, 2013). Geostatistical methods assume that closer points tend to be more correlated and have more similar values, while distant points have more different values. Through interpolation, a process of characterizing a phenomenon from collected points, a trend surface is produced that describes the spatial variation of the variable in the study area.

2.4.1 Variogram

The variogram or semivariogram graphically represents the spatial autocorrelation of the collected measurements, the degree of dependency between the magnitude of the data and their residuals (Landim, Sturaro, & Monteiro, 2002), measuring the variance between points as a function of the distance between the collection points (H) (Yamamoto & Landim, 2013). Residuals, which express the difference between the estimated and observed values, are the random component of the variogram. The variogram function is the square of the difference between the point values at a distance H, multiplied by the sample's degree of stationarity (E).

Variograms are modeled to aid in fitting the data to a mathematical function best representing the database. In the present sample modeling, anisotropy was applied to vegetation kriging, used when the obtained semivariograms differ by direction (Cressie, 2015). The Shapiro-Wilk was used to test normality, as kriging assumes data normality. Although the collected data did not show a normal distribution, this does not compromise the analysis, as kriging can be effectively applied to non-normal distributions. For soil kriging and vegetation-soil co-kriging, the logarithmic function was used with the Box-Cox methodology (Box & Cox, 1964), which stabilizes variance and aids in assuming data normality, with estimates obtained from transformed data.

In the variogram, besides H representing the lag, A represents the range, the distance traveled until the plateau is reached; C is the sill, the maximum variance, called spatial variance when H reaches a value equal to the data variance. C_0 is the nugget effect caused by random variance where the Y-axis starts depicting uncertainty at small distances. The higher the C_0 , the greater the sample variability. The nugget effect reflects an unknown phenomenon due to a lack of information (Yamamoto & Landim, 2013). The Y-axis plots the semivariance, where high semivariance values suggest less correlated points. The degree of spatial dependence of the samples is the ratio of the nugget to the sill value; if <25%, the correlation is high, between 26% and 75%, the correlation is moderate, and >76% there is low spatial dependence (Cambardella et al., 1994).

2.4.2 Ordinary Kriging

Kriging estimates unmeasured values by leveraging autocorrelation and semivariances presented in the variogram, considering the spatial interdependence between collected and uncollected points, producing regionalized variables. Kriging is synonymous with optimal or ideal prediction, minimizing the mean square error in spatial prediction (Cressie *et al.*, 2015). It utilizes the probability of value occurrence in space, and based on continuous variables (Yamamoto & Landim, 2013). Ordinary kriging estimates unmeasured points based on neighboring collected points using a system of equations (Yamamoto & Landim, 2013). The estimates produced are smoothed, underestimating high values and overestimating low values (Yamamoto & Landim, 2013). Ordinary kriging uses the following equation:

$$Z_{KO}^{*}(x) = \sum_{\alpha=1}^{n} \lambda_{\alpha}(x) Z(x_{\alpha}),$$

where Z is the estimate for the unmeasured point (x), based on n nearby correlated points and their associated weights (λ), to calculate the local mean.

2.4.3 Ordinary Co-Kriging

Co-kriging is a multivariate extension of kriging, aiming to use information relating two distinct variables X and Y with spatial correlation between them. This correlation is used to improve kriging predictions. Soil was used as an auxiliary variable because it has higher number of samples and is related to vegetation, which is the main variable, according to the following equation:

$$Z_{CK}^{*}(x) = \sum_{\alpha=1}^{n(x)} \lambda_{\alpha}(x) z(x_{\alpha}) + \sum_{\beta=1}^{n(y)} \lambda_{\beta}(x) y(x_{\beta}),$$

where Z is the estimate of the main variable, λ represents the weights of the dependent (α) and independent (β) variables, and n are the nearby points correlated to x and y.

The range of autocorrelation was obtained by converting the major range from decimal degrees to kilometers. This describes the distance within which spatially autocorrelated values are still significantly correlated.

2.4.4 Cross-validation

Mean absolute error (MAE) and root mean square error (RMSE) are parameters used to verify the accuracy of the spatial representation produced and to evaluate the quality of a model concerning observed or true values. An MAE of 0 would be the optimal representation, without underestimating (MAE < 0) or overestimating values (MAE > 0). RMSE illustrates the variance of the error, and as it approaches 1, there is greater parity between the observed value and the value estimated by the model (Arétouyap *et al.*, 2016).

2.5 Vectorization

Using Surfer 8 software (Golden Software, Golden, Colorado, USA), the spatial distribution of Hg as a function of the topography in Esecae was carried out. Hg concentration data were interpolated to create a continuous surface model using ordinary kriging. This generated a grid representing the estimated distribution of THg throughout the area of interest. On the map, arrows represent vectors with direction and magnitude proportional to the orientation and concentration of THg. For the generation of the Digital Elevation Model (DEM), data from the Copernicus DEM, a product derived from the Sentinel-1 mission of the European Union's Copernicus program, were used.

2.6 Estimate of contribution to litterfall

The contribution of THg from leaves to the soil was estimated by multiplying the concentrations of THg in the leaves by the annual litterfall (Mélières et al., 2003). The litter production in the Cerrado was obtained by averaging the studies by Corrêa (2017), Matos

(2017) and Valenti, Cianciaruso, and Batalha (2008), estimated an average annual litterfall production of $3.98 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$ composed solely of leaves. The studies cited quantified the litter formed in the Cerrado Strictu Sensu, and Corrêa (2017), in the same study area as the present research.

3. RESULTS

3.1 THg quantification

Samples of 24 plant species typical of the Cerrado were collected. 15 species with only one specimen each and six species were represented by two specimens each. The species collected stand out, *Hymenaea stigonocarpa, Styrax ferrugineus* and *Tachigali subvelutina*, each with three individuals. The most represented species were *Qualea grandiflora* (4 specimens), *Qualea parviflora* (5 specimens) and *Caryocar brasiliense* (6 specimens) and the genera Kielmeyera (5 specimens) and Miconia (8 specimens).

Eugenia calycina presented the highest concentration of THg in the leaves, located on the edge of the highway, with 88.53 ng·g⁻¹, followed by the genus Miconia, with 87.23 and 86.95 ng·g⁻¹, 1 km from the highway (Table 1). The lowest THg levels recorded in the present study were from the Kilmera genus, with 6.32 and 7.71 ng·g⁻¹, 1 km from the highway and 2 km from the highway, respectively. Followed by the species *Caryocar brasiliense*, with 10.53 ng·g⁻¹, 2 km from the highway and the genus Miconia, with 12.05 ng·g⁻¹ of THg 2 km from the highway. *Qualea parviflora* ranged from 57.88 ng·g⁻¹ at 1 km to 12.39 ng·g⁻¹ at 2km from the highway. The *Caryocar brasiliense*, also showed a large variation, with the highest value being 67.51 ng·g⁻¹ at 1 km from the highway. The average concentration of THg in the leaves of the escae vegetation was 34.37 ng·g⁻¹ (Table 1).

For the soil, the station average was 37.64 ng \cdot g⁻¹, while the average at the roadside was 57.92 ng \cdot g⁻¹. On the soil, the highest value was 114.06 ng \cdot g⁻¹ located on the edge of the highway. The highest and lowest concentrations of Hg found 2 km from the highway were higher than the highest concentration of Hg 1 km from the highway.

	THg concentration (ng·g ⁻¹)		
	Maximum	Minimum	Average
Highway edge (vegetation)	88.53	12.63	36.22
1 km from the highway (vegetation)	87.23	6.32	37.75
2 km from the highway (vegetation)	69.68	7.71	23.9
Average esecae (vegetation)	88.53	6.32	34.37

Table 1. Maximum, minimum and average concentration of THg $(ng \cdot g^{-1})$ on the sides of the highway, 1 km and 2 km from the highway, for vegetation and soil

Highway edge (soil)	114.06	17.88	57.92
1 km from the highway (soil)	61.10	9.94	27.10
2 km from the highway (soil)	71.54	14.37	27.89
Average esecae (soil)	114.06	9.94	37.64

3.2 Kriging and co-kriging

The quantification of THg in the leaves was spatially analyzed using kriging and cokriging methods (Figure 2). The hottest regions are those with the highest concentrations of THg, which was negatively associated with the distance from the highway for both vegetation and soil. The highest values are mainly concentrated in areas adjacent to highways, with the greatest accumulation observed in the northeast direction. In soil samples, also with the highest concentrations near the highways; however, it showed higher values within Esecae compared to vegetation.



Figure 2. Spatial Distribution Maps of Hg: a) Semivariogram and spatial distribution map of total Hg (THg) in vegetation, ordinary kriging. b) Semivariogram and spatial distribution map of THg in soil, ordinary kriging. c) Semivariogram and spatial distribution map of vegetation and soil co-kriging, ordinary co-kriging.

The kriging and co-kriging analyses of vegetation and soil showed a high spatial correlation (nugget/sill ratio < 25%), indicating significant spatial dependence within the data. The nugget value represents local variability in the data, indicating variation at scales smaller than the minimum sampling distance. Regarding the nuggets of the samples, the lowest value (56.58) was obtained in vegetation kriging, while in soil kriging and co-kriging, the nuggets were equal to 100. This implies that despite the high spatial dependence associated with intrinsic factors, the autocorrelation is moderate at short distances.

The cross-validation test for vegetation kriging showed high performance (RMSE = 1.0 and MAE = 0.0), suggesting that the model fits the observed values without average errors and error dispersion. For soil kriging (RMSE = 1 and MAE = -0.8), the negative MAE suggests that the model predictions are underestimating the actual values, meaning the model predictions are on average lower than the observed values. For vegetation and soil co-kriging (RMSE = 0.94 and MAE = 0.49), an RMSE of 0.94 suggests a satisfactory model fit, while the positive MAE indicates overestimated values, with model errors averaging 0.49 units, which is a moderately low error measure. For vegetation, the autocorrelation range was 3.3 kilometers; for soil, it was 4.99 kilometers; and for co-kriging, it was also 3.3 kilometers. Beyond this distance, the correlation between values tends to decrease.

3.3 Vectorization maps

The vectorization map indicates the direction and magnitude of THg concentration relative to topography. The arrows originate from the highway and point towards the center of the station, the lower region, where the arrows are smaller, indicating vectors of lower magnitude (Figure 3) for both vegetation and soil. The largest arrows are situated in higher altitude areas and are directed towards the lower regions.



Figure 3. Vectorization map of the trend surface for THg concentration: a) In vegetation. b) In soil, based on the terrain.

3.4 Contribution estimate to litterfall

Considering the average annual leaf litterfall of 3.98 t·ha⁻¹ in the Cerrado Strictu Sensu (Corrêa, 2017; Matos *et al.*, 2017; Valenti, Cianciaruso, & Batalha, 2008) and the average Hg concentration of 34.34 ng·g⁻¹ in the analyzed leaf samples, the annual contribution of THg by leaves to the litterfall is estimated to be 13.6 μ g·m⁻² per year. Comparing the THg contribution from leaves at the highway edges to those from vegetation located two kilometers away, the annual THg contributions to the litterfall are 15.3 μ g·m⁻² and 9.5 μ g·m⁻² per year, respectively. Considering that THg quantification was carried out in green leaves, and the litter is mainly formed by senescent leaves, the real contribution of THg to the litter tends to be greater than estimated.

4. DISCUSSION

The amount of Hg available in the environment and the ability of the species to retain the metal result in differences in the concentrations of the species, as seen for the genus Miconia, which near the highway presented high values compared to the same genus inside the station. Miconia is a hyperaccumulator (Mankovska; Steinnes, 1997) indicated for phytoremediation. In this studie, the concentration of THg also varied considerably in the leaves of *Caryocar brasiliense* and *Qualea parviflora* and are typical species of the Cerrado, which can be considered for the ecological barrier around the station, together with Miconia

Higher concentrations of THg were observed at the station edges adjacent to the highway (Figure 2). Discrepancies were noted within the study area, where higher concentrations were present in the soil compared to the vegetation. This can be attributed to mercury's greater mobility in soil, where it can be reached by rain and wind (Rodrigues *et al.*, 2022). These results support the premise that highways are sources of Hg for vegetation, as high Hg levels in the soil were not observed in the vegetation at the center of the study area. The study focused on plant leaves, and according to Frescholtz *et al.* (2003), roots restrict Hg entry into vegetation, with minimal Hg translocation to the aerial parts of plants (Wang *et al.*, 2012). The difference in THg concentrations between soil and leaves can be explained by the strong binding of Hg to cell walls in the roots (Frescholtz *et al.*, 2003; Larcher, 2000). Another contributing reason could be the role of vegetation as a barrier to Hg entry into the station, retaining significant amounts of Hg from vehicle emissions on the highway and buffering atmospheric Hg levels for plants within the station, similar to findings near mining and industrial areas (Basri, Sakakibara, & Sera, 2020; Huang *et al.*, 2017).

Kriging of vegetation showed higher THg accumulation in the northeast direction (Figure 2), aligning with the prevailing wind direction in the region. This finding supports the hypothesis that Hg is transported by wind and assimilated by vegetation (McClenahen, Hutnik, & Davis, 2013; Yusupov *et al.*, 2022). The correlation between THg concentrations in vegetation and the region's topography indicated that the right edge of the station, a higher altitude area exhibited higher THg accumulation (Pokhrel *et al.*, 2016). This observation is consistent with studies by Du *et al.* (2019) and Liu *et al.* (2019), who found a positive correlation between altitude and Hg concentration in plants. Higher altitudes tend to intercept air masses and rainfall containing elevated Hg concentrations, which are transported over long distances in the troposphere (Durnford *et al.*, 2010; Pokhrel *et al.*, 2016; Pech *et al.*, 2022; Zeng *et al.*, 2022).

The positive MAE in the vegetation and soil co-kriging indicates that using soil Hg concentration to predict vegetation Hg was ineffective (Figure 2), as the predicted values were overestimated. This suggests that the Hg in the leaves primarily originates from the atmosphere rather than from soil translocation. Vegetation can contribute to soil Hg through leaching of Hg deposition on leaves and litterfall formation and decomposition (Guédron *et al.*, 2013; Méndez-López *et al.*, 2022). The difference in Hg concentrations in leaves near

the highway compared to those within the study area led to a disparity in Hg contribution to litterfall. Proximity to the highway increased THg contribution to litterfall by $5.8 \ \mu g \cdot m^{-2}$ per year compared to samples collected two kilometers away, potentially leading to soil contamination. In a study of roadside vegetation, Samecka-Cymerman and Kempers (1999) also found a high correlation between Hg in plants and soil, suggesting that some soil Hg originates from plant Hg. Hg in litterfall can lead to bioaccumulation in soil invertebrates through ingestion or direct contact, resulting in biomagnification within the food chain (Fernandes *et al.*, 2024; Monteiro *et al.*, 2024).

The THg distribution projection based on topography shows arrows originating from the station edges and pointing towards the center, influenced by the presence of the highway (Figure 3). Arrows at the edges indicate higher magnitudes and are directed towards the lower center of the station. However, vegetation kriging did not show a strong tendency for Hg accumulation within the station, likely due to vegetation buffering at the highway edges. Watercourses are in lower areas, making it crucial to buffer THg concentrations reaching this point to prevent water contamination, as the station's water is used for regional supply and flows across much of South America.

Comparing the study's results with others that use leaves as atmospheric Hg bioindicators near highways shows high variability in observed values (Table 2). Samecka-Cymerman and Kempers (1999) found high Hg concentrations in a botanical garden near low-traffic highways, attributing this to atmospheric Hg from distant areas' transboundary pollution. The highest Hg concentration was recorded in the Czech Republic (Soudek *et al.*, 2012), explained by anthropogenic pollution and volcanic activity in the study area. Studies in China (Li *et al.*, 2007; Pan *et al.*, 2023) demonstrated a negative correlation between Hg concentration in plants and soil, indicating that atmospheric Hg deposition near highways is a more significant contamination source than soil Hg uptake. These studies also found higher Hg accumulation in vegetation and soil near highways, suggesting that vehicle traffic significantly contributes to Hg deposition.

Countries	Sources/Impact sources	$\begin{array}{c} \text{Mean} & \text{TH} \\ \text{concentrations} \\ (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}) \end{array}$	Ig References
Brazil (Cerrado)	Road	34.37	This studie
Poland	Road	1945.00	Samecka-Cymerman and Kempers, 1999
China	Road	48.70	Pan <i>et al.</i> , 2023
China	Road	80.00	Li <i>et al.</i> , 2007
Czech Republic	Road	23000.00	Soudek et al., 2012
Brazil	Gold mining	92.00	Casagrande et al., 2023
Mexico	Gold mining	1380.00	Rebolloso-Hernández <i>et al.</i> , 2024
Brazil (Amazon)	Forest	46.00	Michelazzo et al., 2010
Brazil (Atlantic forest)	Forest	73.00	De frança <i>et al.</i> , 2004

Table 2. Studies evaluating Hg in leaves near highways, mining areas and forest environments.

In mining areas, high concentrations of Hg and significant variability in values are common, as seen in regions such as the Brazilian Amazon and Mexico (Casagrande *et al.*, 2023; Rebolloso-Hernández *et al.*, 2024). Rebolloso-Hernández *et al.* (2024) analyzed Hg in leaves, flowers, and insects, finding significant Hg concentrations across all. In flowers, Hg is attributed to plant translocation processes, while in insects, it is linked to atmospheric, soil, and plant. The variability in Hg concentrations is influenced by factors such as the proximity and intensity of Hg emission sources, environmental conditions including climate, and specific species characteristics.

This study showed the lowest mean Hg concentration compared to other Brazilian forests. Tropical forests, such as the Amazon and Atlantic Forest, absorb and accumulate more Hg due to broader and perennial leaves (Guédron *et al.*, 2018; Zeng *et al.*, 2022). Despite being a fully conservation unit, the Esecae shows differences in THg concentration at its edges and interior, suggesting the influence of highways on THg in vegetation and soil. Regular forest fires in the Cerrado, coupled with Hg accumulation in vegetation, lead to high Hg emissions in the Central-West region of Brazil (Shi *et al.*, 2019). Fires release Hg stored in vegetation and soil through volatilization and thermal desorption (Outridge *et al.*, 2018). Consequently, Hg present in vegetation and soil contributes to significant Hg emissions from forest fires and deforestation in the Southern Hemisphere (Fisher *et al.*, 2023). In the Esecae, areas adjacent to highways are more susceptible to fires, which release higher Hg levels into the atmosphere due to their elevated Hg content.

According to Decree 9470, part of the Minamata Convention on Mercury, to which Brazil is a signatory, parties must identify and characterize contaminated areas, manage them, and develop remediation strategies, alongside encouraging continuous monitoring research (Brasil, 2013). This research underscores the importance of studying and monitoring areas near highways due to high atmospheric Hg concentrations. It also emphasizes that protected ecological areas must have a buffer zone (Brasil, 2000) to contain adjacent pollution and preserve ecosystems. Planting trees around the Esecae could effectively mitigate high Hg concentrations in forest ecosystems and prevent soil and groundwater contamination.

5. CONCLUSION

Higher THg concentrations were observed in vegetation near highways in the Esecae, indicating that highways act as sources of atmospheric Hg later incorporated into leaves. Wind direction, proximity to pollution sources, and terrain features influenced THg distribution in vegetation. In the soil, THg concentrations were more homogenized at the highway edge and within the Esecae. Soil THg did not determine leaf THg, supporting the premise that highways are the primary Hg source for the vegetation. Vegetation acted as a barrier preventing Hg dispersion into the station's interior.

REFERENCES

AL-SHIDI, Hilal K.; AL-REASI, Hassan A.; SULAIMAN, Hameed. Heavy metals levels in road dust from Muscat, Oman: relationship with traffic volumes, and ecological and health risk assessments. **International journal of environmental health research**, v. 32, n. 2, p. 264-276, 2022. https://doi.org/10.1080/09603123.2020.1751806

BASRI; SAKAKIBARA, Masayuki; SERA, Koichiro. Mercury in soil and forage plants from artisanal and small-scale gold mining in the bombana area, Indonesia. **Toxics**, v. 8, n. 1, p. 15, 2020. <u>https://doi.org/10.3390/toxics8010015</u>

BERNARDI, José Vicente Elias et al. 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**, v. 4, n. 3, p. 31-46, 2015. <u>https://doi.org/10.21664/2238-8869.2015v4i3.p31-46</u>

BLACKWELL, Bradley D.; DRISCOLL, Charles T. Using foliar and forest floor mercury concentrations to assess spatial patterns of mercury deposition. **Environmental Pollution**, v. 202, p. 126-134, 2015. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.036

BOX, George EP; COX, David R. An analysis of transformations. **Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology**, v. 26, n. 2, p. 211-243, 1964. https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1964.tb00553.x

BRASIL. Decreto nº 9.470, de 14 de agosto de 2018. Promulga a Convenção de Minamata sobre Mercúrio, firmada pela República Federativa do Brasil, em Kumamoto, em 10 de outubro de 2013. **Diário Oficial da União**, p. 65-73, 2018. Available: <u>https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2018/decreto/d9470.htm</u> (Accessed 3 july 2024)

BRASIL. SNUC - Sistema Nacional de Unidades de Conservação; Lei 9.985 de 18 de julhode2000;MinistériodoMeioAmbiente.Available:https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19985.htm(Accessed 3 july 2024)

CAMBARDELLA, Cynthia A. et al. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil science society of America journal**, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994. https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x

CASAGRANDE, Gabriela Cristina Rabello et al. Atmospheric mercury in forests: accumulation analysis in a gold mining area in the southern Amazon, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 4, p. 477, 2023. https://doi.org/10.1007/s10661-023-11063-6

CASTRO, Kássia Batista de; LIMA, Larissa Ane de Sousa. Atlas do Distrito Federal. **Brasília: Codeplan**, 2020. Available: <u>https://www.codeplan.df.gov.br/wp-</u>

<u>content/uploads/2018/05/Atlas-do-Distrito-Federal-2020-Apresenta%C3%A7%C3%A3o-e-Cap%C3%ADtulo-1.pdf</u> (Accessed 3 october 2024)

CHEN, Hong et al. Living near major roads and the incidence of dementia, Parkinson's disease, and multiple sclerosis: a population-based cohort study. **The Lancet**, v. 389, n. 10070, p. 718-726, 2017. <u>https://doi.org/10.1016/S0140-6736(16)32399-6</u>

CORRÊA, Inésio Antônio Marinho. Efeito do distanciamento da BR-020 na produtividade primária líquida, concentração de N e S na serrapilheira foliar e eficiência no uso de N e S de uma comunidade vegetal da Estação Ecológica de Águas Emendadas. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento Rural), Universidade de Brasília, 2017.

CRESSIE, Noel. Statistics for spatial data. John Wiley & Sons, 2015.

DE FRANÇA, Elvis J. et al. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 49, p. 579-592, 2004. https://doi.org/10.1007/s10874-004-1267-y

DU, Buyun et al. Mercury distribution in the foliage and soil profiles of a subtropical forest: Process for mercury retention in soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 205, p. 106337, 2019. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106337

DURNFORD, D. et al. Long range transport of mercury to the Arctic and across Canada. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 10, n. 13, p. 6063-6086, 2010. https://doi.org/10.5194/acp-10-6063-2010

ERICKSEN, JA and; GUSTIN, M. S. Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 324, n. 1-3, p. 271-279, 2004. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.10.034

FENG, Xinbin et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou Province, China. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 1, p. 326-332, 2008. <u>https://doi.org/10.1021/es071948x</u>

FERNANDES, Iara Oliveira et al. Mercury distribution in organisms, litter, and soils of the Middle Araguaia floodplain in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-16, 2024. <u>https://doi.org/10.1007/s11356-024-32317-x</u>

FISHER, Jenny A. et al. A synthesis of mercury research in the southern hemisphere, part 2: anthropogenic perturbations. Ambio, v. 52, n. 5, p. 918-937, 2023. https://doi.org/10.1007/s13280-023-01840-5

FRESCHOLTZ, Toby F. et al. Assessing the source of mercury in foliar tissue of quaking aspen. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 22, n. 9, p. 2114-2119, 2003. <u>https://doi.org/10.1002/etc.5620220922</u>

GUÉDRON, Stéphane et al. Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impactedby a chlor-alkali plant (Grenoble, France): Contribution of canopy uptake. Science of theTotalEnvironment,v.445,p.356-364,2013.https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.084

GUÉDRON, Stéphane et al. Mercury isotopic fractionation during pedogenesis in a tropical forest soil catena (French Guiana): Deciphering the impact of historical gold mining. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 20, p. 11573-11582, 2018. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02186

HANSON, P. J. et al. Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 80, p. 373-382, 1995. https://doi.org/10.1007/BF01189687

HUANG, X. et al. Heavy metal pollution and ecological assessment around the Jinsha coalfired power plant (China). **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 12, 18 dez. 2017. <u>https://doi.org/10.3390/ijerph14121589</u>

INMET, 2019. Banco de Dados Meteorologicos para Ensino e Pesquisa. Available: https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos (Accessed march 2024).

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. 2020

KANG, Huhu et al. Characterization of mercury concentration from soils to needle and tree rings of Schrenk spruce (Picea schrenkiana) of the middle Tianshan Mountains, northwestern China. **Ecological Indicators**, v. 104, p. 24-31, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.04.066

KUANG, Xiaoxu et al. A Preliminary Study on Mercury Contamination in Artisanal and Small-Scale Gold Mining Area in Mandalay Region, Myanmar by using Plant Samples. **Pollution**, v. 8, n. 1, p. 225-238, 2022. 10.22059/poll.2021.327548.1147

KUMAR, Aditya et al. Mercury from wildfires: Global emission inventories and sensitivity to 2000–2050 global change. **Atmospheric Environment**, v. 173, p. 6-15, 2018. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.061

LAACOURI, Aicam; NATER, Edward A.; KOLKA, Randall K. Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, USA. Environmental science & technology, v. 47, n. 18, p. 10462-10470, 2013. https://doi.org/10.1021/es401357z

LACERDA, Marilusa Pinto Coelho; BARBOSA, Inara Oliveira. Relações pedomorfogeológicas e distribuição de pedoformas na estação ecológica de águas emendadas, Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 709-722, 2012. https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000300003

LANDIM, PAULO M. BARBOSA; STURARO, JOSÉ RICARDO; MONTEIRO, RUBENS CALDEIRA. Exemplos de aplicação da cokrigagem. **Rio Claro: UNESP**, 2002.

LARCHER, Walter. Ecofisiologia vegetal. 2. ed. São Carlos: Ed. Rima, 2000.

LI, Feng-Rui et al. Traffic-related heavy metal accumulation in soils and plants in Northwest China. **Soil & Sediment Contamination**, v. 16, n. 5, p. 473-484, 2007. https://doi.org/10.1080/15320380701490168

LIU, Hong-wei et al. Mercury isotopic compositions of mosses, conifer needles, and surface soils: Implications for mercury distribution and sources in Shergyla Mountain, Tibetan Plateau. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 225-231, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.082

MANKOVSKA, B.; STEINNES, E. Multivariate analysis of element data from needles of Pinus sylvestris L. and Picea abies(L.) Karst. Samples used to monitor atmospheric deposition in area of aluminium plant. **Ekologia(Bratislava)/Ecology(Bratislava)**, v. 16, n. 2, p. 213-223, 1997.

MASERTI, B. E.; FERRARA, R. Mercury in plants, soil and atmosphere near a chlor-alkali complex. **Water Air & Soil Pollution**, v. 56, p. 15-20, 1991. https://doi.org/10.1007/BF00342257

MATOS, Nickolas Mendes et al. Estoque de serrapilheira em três fisionomias no Cerrado do Distrito Federal. **Floresta e Ambiente**, v. 24, p. e00126215, 2017.

MCCLENAHEN, James R.; HUTNIK, Russell J.; DAVIS, Donald D. Spatial and temporal patterns of bioindicator mercury in Pennsylvania oak forest. **Journal of environmental quality**, v. 42, n. 2, p. 305-311, 2013. <u>https://doi.org/10.2134/jeq2012.0237</u>

MÉLIÈRES, Marie-Antoinette et al. Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. **Science of the total environment**, v. 311, n. 1-3, p. 261-267, 2003. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00142-6

MÉNDEZ-LÓPEZ, Melissa et al. Needle age and precipitation as drivers of Hg accumulation and deposition in coniferous forests from a southwestern European Atlantic region. **Environmental Research**, v. 215, p. 114223, 2022. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114223

MICHELAZZO, Paula Albernaz Machado et al. Mercury emissions from forest burning in southern Amazon. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 9, 2010. <u>https://doi.org/10.1029/2009GL042220</u>

MONTEIRO, Lucas Cabrera et al. Mercury distribution, bioaccumulation, and biomagnification in riparian ecosystems from a neotropical savanna floodplain, Araguaia River, central Brazil. **Environmental Research**, v. 252, p. 118906, 2024. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118906

OBRIST, Daniel et al. Tundra uptake of atmospheric elemental mercury drives Arctic mercury pollution. **Nature**, v. 547, n. 7662, p. 201-204, 2017. https://doi.org/10.1038/nature22997

OLSON, C. L. et al. Mercury in tundra vegetation of Alaska: Spatial and temporal dynamics and stable isotope patterns. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 1502–1512, 10 abr. 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.058

OUTRIDGE, Peter M. et al. Updated global and oceanic mercury budgets for the United Nations Global Mercury Assessment 2018. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 20, p. 11466-11477, 2018. <u>https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01246</u>

PAN, Jiafang et al. Risk Assessments of Plant Leaf and Soil Mercury Pollution in Different Functional Areas of Changchun City. **Forests**, v. 14, n. 6, p. 1108, 2023. <u>https://doi.org/10.3390/f14061108</u>

PECH, Paweł et al. Metals in plant functional types of ombrotrophic peatlands in the Sudetes (SW Poland). Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 82, n. 4, p. 506-519, 2022. https://doi.org/10.1007/s00244-022-00928-5

POKHREL, Balram et al. Sources and environmental processes of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury along a southern slope of the Central Himalayas, Nepal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 13843-13852, 2016. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6443-5

Projeto MapBiomas – Coleção 7 da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso da Terra do Brasil, Available: <u>https://brasil.mapbiomas.org/map/colecao-7/(Accessed: 28 march 2024)</u>

RAD2023: Relatório Anual do Desmatamento no Brasil 2023 - São Paulo, Brasil - MapBiomas, 2024. Available: <u>http://alerta.mapbiomas.org (Accessed: 28 march 2024)</u>

REA, A. W. et al. Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixedhardwood forests. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 133, p. 49-67, 2002. <u>https://doi.org/10.1023/A:1012919731598</u>

REBOLLOSO-HERNÁNDEZ, Carlos Alberto et al. Arsenic and mercury exposure in different insect trophic guilds from mercury mining areas in Mexico. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, n. 5, p. 422, 2024. https://doi.org/10.1007/s10661-024-12571-9

RODRIGUES, Ygor OS et al. Mercury spatiality and mobilization in roadside soils adjacent to a savannah ecological reserve. **Environmental Research**, v. 205, p. 112513, 2022. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112513

SAKAMOTO, Mineshi et al. Health impacts and biomarkers of prenatal exposure to methylmercury: lessons from Minamata, Japan. **Toxics**, v. 6, n. 3, p. 45, 2018. <u>https://doi.org/10.3390/toxics6030045</u>

SAMECKA-CYMERMAN, A.; KEMPERS, A. J. Bioindication of heavy metals in the town Wrocław (Poland) with evergreen plants. **Atmospheric environment**, v. 33, n. 3, p. 419-430, 1999. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00202-7

SANO, E. E. et al. Documentos 190 Mapeamento de Cobertura Vegetal do Bioma Cerrado: Estratégias e resultados Embrapa Cerrados Planaltina, DF. 2007. Available: <u>https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/570887/1/doc190.pdf</u> (Accessed: 3 july 2024)

SANO, Edson E. et al. Cerrado ecoregions: A spatial framework to assess and prioritize Brazilian savanna environmental diversity for conservation. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 818-828, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.108

SHI, Yusheng et al. High-resolution inventory of mercury emissions from biomass burning in tropical continents during 2001–2017. **Science of the total environment**, v. 653, p. 638-648, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.420

SHOLUPOV, S. et al. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 6-7, p. 473-485, 2004. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.003

SOUDEK, Petr et al. Biomonitoring of air pollution in Prague using tree leaves. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 10, n. 2, p. 810-817, 2012.

TABATCHNICK, Melissa D.; NOGARO, Géraldine; HAMMERSCHMIDT, Chad R. Potential sources of methylmercury in tree foliage. **Environmental pollution**, v. 160, p. 82-87, 2012. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.013

TOBRATOV, Sergei A.; ZHELEZNOVA, Olga S. Transformation of the biogeochemical flows of mercury in the ecosystems of abandoned agricultural lands in Russia. **Amazonia Investiga**, v. 8, n. 23, p. 804-820, 2019.

UN Environment, 2019. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland. Available: <u>https://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018</u> (Accessed 3 july 2024)

UNEP, UNEP. Global mercury assessment 2013: sources, emissions, releases and environmental transpuort. In: **UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland**. 2013. Available: <u>https://www.unep.org/resources/report/global-mercury-assessment-2013-</u> <u>sources-emissions-releases-and-environmental</u> (Accessed 3 july 2024) VALENTI, M. W.; CIANCIARUSO, M. V.; BATALHA, M. A. Seasonality of litterfall and leaf decomposition in a cerrado site. **Brazilian journal of Biology**, v. 68, p. 459-465, 2008. <u>https://doi.org/10.1590/S1519-69842008000300002</u>

WANG, Jun-Jian et al. Fine root mercury heterogeneity: metabolism of lower-order roots as an effective route for mercury removal. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 2, p. 769-777, 2012. <u>https://doi.org/10.1021/es2018708</u>

WANG, Xun et al. Emission-dominated gas exchange of elemental mercury vapor over natural surfaces in China. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 16, n. 17, p. 11125-11143, 2016. https://doi.org/10.5194/acp-16-11125-2016

WON, Jong Hyun; PARK, Jae Young; LEE, Tai Gyu. Mercury emissions from automobiles using gasoline, diesel, and LPG. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 35, p. 7547-7552, 2007. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.043

WONG, Coby SC; LI, Xiangdong; THORNTON, Iain. Urban environmental geochemistry of trace metals. **Environmental pollution**, v. 142, n. 1, p. 1-16, 2006. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.004

YAMAMOTO, Jorge Kazuo; LANDIM, Paulo Milton Barbosa. Geoestatística: conceitos e aplicações. 2013.

YANG, Handong; ROSE, Neil L.; BATTARBEE, Richard W. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. Science of the **Total Environment**, v. 285, n. 1-3, p. 197-208, 2002. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00931-7

YORIFUJI, Takashi; TSUDA, Toshihide; HARADA, Masazumi. Minamata disease: a challenge for democracy and justice. Late Lessons from Early Warnings: Science, Precaution, Innovation. Copenhagen, Denmark: European Environment Agency, 2013.

YUSUPOV, D. V. et al. Poplar tree (Populus balsamifera L.) as indicator of mercury emission from a point source. **Chemosphere**, v. 287, p. 132157, 2022. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132157

ZENG, Shufang et al. Mercury accumulation and dynamics in montane forests along an elevation gradient in Southwest China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 119, p. 1-10, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.10.015