



MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA CROMÓFORA E NÃO CROMÓFORA EM SISTEMAS FLUVIAIS TROPICAIS

Juliana Sobreira de Souza^{1} & Paulo Pedrosa¹*

¹ Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

E-mails: julianauenf@gmail.com (*autor correspondente); pedrosa@uenf.br

Resumo: A fração cromófora da matéria orgânica dissolvida (MOD) atua como principal componente absorvedor de luz ultravioleta (UV) e visível em ecossistemas aquáticos. Esta propriedade óptica tem importante implicação energética e adaptativa para os organismos aquáticos em função dos processos fotossintéticos e dos possíveis efeitos deletérios da radiação ultravioleta aos sistemas biológicos. Esta revisão aborda informações técnico-científicas através da realização de um levantamento bibliográfico de publicações acerca da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) e não cromófora em sistemas fluviais tropicais, incluindo caracterizações tipicamente realizadas em tais tipos de estudos ao longo das últimas décadas. Este trabalho destaca que a origem (*i.e.*, autóctone e/ou alóctone) e a natureza (*i.e.*, substâncias refratárias ou lábeis) da MOD influenciam a absorção espectral e a sua resistência à degradação fotoquímica e biológica. A MODC apresenta um espectro de absorção que decresce exponencialmente com o comprimento de onda crescente, do ultravioleta até a região da luz visível, influenciando assim a distribuição espectral e disponibilidade de luz na coluna d'água. Considerando que a MOD (cromófora e não cromófora) é uma variável interativamente relacionada a múltiplos processos físico-químicos (ex. hidrológicos, foto-oxidativos) e biológicos (ex. degradação microbiana), nós concluímos que ela é um potente referente ambiental em pesquisas relacionais de sistemas aquáticos em geral, capaz de permear uma integração diagnóstica na qualificação e caracterização de águas naturais.

Palavras-chave: fotoquímica; matéria orgânica dissolvida colorida; rios; substâncias amarelas.

CHROMOPHORIC AND NON CHROMOPHORIC DISSOLVED ORGANIC MATTER IN TROPICAL FLUVIAL SYSTEMS. The chromophoric fraction of dissolved organic matter acts as the main ultraviolet (UV) and visible light absorbing component in aquatic ecosystems. This optical property has important energetic and adaptive implication for aquatic organisms due to photosynthetic processes and the possible deleterious effects of UV radiation on biological systems. This review addresses technical and scientific information by conducting a literature review of publications on chromophoric (CDOM) and non-chromophoric dissolved organic matter in tropical river systems, including characterizations typically performed in such types of studies over the last decades. This work highlights that the origin (*i.e.*, autochthonous and/or allochthonous) and the nature (*i.e.*, refractory or labile substances) of the DOM influence spectral absorption and its resistance to photochemical and biological degradation. CDOM exhibits an absorption spectrum that decreases exponentially with increasing wavelength from UV to the visible light region, thus influencing the spectral distribution and light availability in the water column. Considering that DOM (chromophoric

and non-chromophoric) is a variable interactively related to multiple physical-chemical (*e.g.*, hydrological, photo-oxidative) and biological (*e.g.*, microbial degradation) processes, we conclude that it is a potent environmental reference in relational surveys of aquatic systems in general, able to permeate a diagnostic integration in the qualification and characterization of natural waters.

Keywords: colored dissolved organic matter; photochemistry; rivers; yellow substances.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) presente nos sistemas aquáticos pode ser operacionalmente definida como a fração orgânica que passa por aberturas nominais de poros de filtros entre 0,2 e 0,7 μm (Stedmon & Nelson 2015). A MOD possui grande importância estrutural e funcional para os ecossistemas aquáticos em geral, sendo uma variável universal, isto é, presente em todas as águas naturais (Williamson *et al.* 1999, Sobek *et al.* 2007, Davies *et al.* 2008).

Metabolicamente, a MOD constitui-se em um importante substrato material e energético para bactérias e protistas em geral (Müller-Niklas *et al.* 1995, Wetzel *et al.* 1995, Glibert *et al.* 2001, Wiegner & Seitzinger 2001, Weishaar *et al.* 2003, Kim *et al.* 2006). O processo de decomposição da MOD, além de liberar nutrientes para o ambiente, também produz CO_2 (Begon *et al.* 2006). No sentido biogeoquímico, a MOD representa um importante *pool* de carbono orgânico bioativo (ou circulante), sendo globalmente equiparável às estimativas de estoque de carbono associado às plantas terrestres (~ 500-700 Pg C) (Meybeck 1982, Benner *et al.* 1992, Seitzinger & Sanders 1997).

A MOD pode ser opticamente classificada em uma fração (1) não cromófora ou transparente e uma (2) cromófora (MODC; Figura 1), também chamada de fração colorida, classicamente referida como “substâncias amarelas” (Hoge *et al.* 1993). Uma parte da fração cromófora, essencialmente quantificada e caracterizada por espectros de absorção de luz, pode apresentar propriedade fluorófora. Esta é caracterizada por espectros de excitação e de emissão de luz, sendo referida como matéria orgânica dissolvida fluorófora (MODF) (Stedmon *et al.* 2003, Stedmon & Bro 2008). Essa fração colorida atua como o principal componente absorvedor de luz na fração dissolvida de ecossistemas aquáticos (Kowalczyk *et al.* 2003), tendo uma importante implicação energética e

adaptativa para os organismos aquáticos em função de processos fotossintéticos e, possivelmente, deletérios da radiação ultravioleta (UV) aos sistemas biológicos.

Sabe-se que as circulações biogeoquímicas, como a do carbono, são afetadas pelas transformações do ambiente, intensidade e qualidade no uso da terra (Pedrosa *et al.* 2017). Como exemplo, podemos citar que a destruição de ecossistemas florestais tropicais devido a ações de corte e queimadas, e a transformação dos solos em pastagens e, por vezes, desertos, alteram o estoque, a concentração, a natureza e a disponibilidade da matéria orgânica edáfica. Estes fatores certamente trazem reflexos correlatos na distribuição, qualidade e quantidade de MOD, cromófora e não cromófora, em sistemas aquáticos interiores (Jaffé *et al.* 2008, Huang & Chen 2009). Da mesma forma, aumentos da temperatura atmosférica da Terra – como os projetados pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) – devem afetar os atuais padrões climáticos com efeitos diretos e indiretos sobre a circulação do carbono e sobre o funcionamento de sistemas ecológicos em geral, incluindo os rios.

Nesse sentido, a caracterização e o monitoramento de *pools* de cromóforos de MOD em sistemas aquáticos fluviais fazem parte de uma importante estratégia para se gerar informações para o desenvolvimento de uma ciência relacional entre atividades antropogênicas e a qualidade de águas naturais. Isto posto, objetivamos fazer uma revisão, com base em levantamento bibliográfico, dos estudos acerca da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) e não cromófora, fornecendo uma visão geral técnico-científica sobre a MODC e não cromófora em sistemas fluviais tropicais. Foram feitas considerações sobre as características da MOD e de sua fração cromófora nos sistemas fluviais, sobre a variação sazonal do carbono orgânico dissolvido (COD) fluvial, e sobre a foto-degradação do COD. Também são

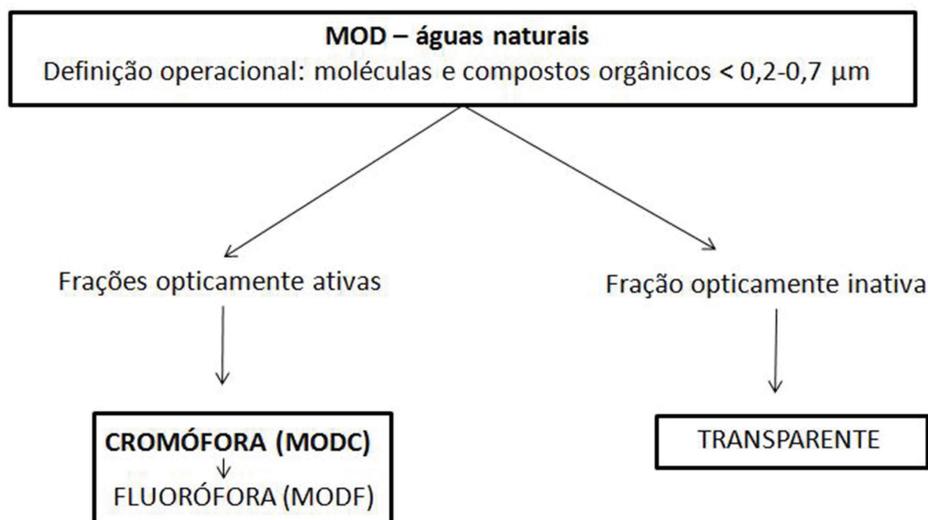


Figura 1. Esquema representando a definição operacional de matéria orgânica dissolvida (MOD) e sua classificação óptica, ativa (cromófora e fluorófora) e inativa (transparente).

Figure 1. Scheme representing the operational definition of dissolved organic matter (DOM) and its optical classification, active (chromophore and fluorophor) and inactive (transparent).

propostas perspectivas atuais e futuras referentes a metodologias de estudo deste tema.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi realizada uma pesquisa buscando-se na base de dados “Web of Science - Portal Periódicos Capes” (<http://www.periodicos.capes.gov.br/index.php>) trabalhos relacionados a MOD em sistemas fluviais tropicais. Deste modo, foi utilizada a seguinte frase “*dissolved organic matter in tropical river*” em uma busca direcionada em meios científicos de grande circulação relacionados ao assunto (*i.e.*, artigos, recursos textuais, resenhas, atas de congresso, livros, artigos de jornal). Foram encontrados 13.030 registros nos últimos 50 anos (entre os anos de 1968 e 2017), onde ficou evidente o aumento do número de publicações a partir de 1988 em relação aos anos anteriores (Tabela 1).

Foi realizada também uma busca pelas palavras-chave “*chromophoric dissolved organic matter in tropical river*” e foram encontrados apenas 355 registros nos últimos 30 anos (entre os anos de 1988 e 2017). Com esses registros foi possível observar o aumento do número de publicações a partir do ano de 1998 (Tabela 2).

Nessa revisão não foi incluída informação específica acerca de caracterizações da MODF nos levantamentos específicos referentes à MODC.

As informações aqui apresentadas da MODC se restringem e estão associadas à absorção de luz tão somente.

CARACTERÍSTICAS DA MOD

A matéria orgânica pode ser definida em frações particulada e dissolvida em função da abertura do poro de filtro utilizado (Stedmon & Nelson 2015).

Tabela 1. Número de publicações técnico-científicas sobre matéria orgânica dissolvida em sistemas fluviais tropicais a partir de 1968. Utilizou-se a base de dados “Web of Science” com a palavra-chave “*dissolved organic matter in tropical river*”.

Table 1. Number of technical and scientific publications on dissolved organic matter in tropical fluvial systems since 1968. The database “Web of Science” was used with the keyword “*dissolved organic matter in tropical river*”.

Anos	Número de publicações
1968-1977	225
1978-1987	844
1988-1997	1488
1998-2007	2328
2008-2017	8145

Tabela 2. Número de publicações técnico-científicas sobre matéria orgânica dissolvida cromófora em sistemas fluviais tropicais a partir de 1988. Utilizou-se a base de dados “Web of Science” com a palavra-chave “*chromophoric dissolved organic matter in tropical river*”.

Table 2. Number of technical and scientific publications on chromophoric dissolved organic matter in tropical fluvial systems since 1988. The database “Web of Science” was used with the keyword “chromophoric dissolved organic matter in tropical river”.

Anos	Número de publicações
1988-1997	10
1998-2007	40
2008-2017	305

A separação das frações da matéria orgânica tem sido realizada pela passagem da amostra através de malhas de porosidades distintas. O material que fica retido na peneira de 63 μm é denominado matéria orgânica particulada grossa (MOPG). O material que passa pela peneira de 63 μm é chamado de matéria orgânica particulada fina (MOPF; Hedges *et al.* 1994). Essa, no entanto, não é uma referência absoluta. Alguns autores consideram a MOPG como sendo a fração retida em peneiras de 1 mm, e a MOPF como partículas de tamanho entre 0,45 e 1000 μm (Hauer & Lamberti 2007, Lisboa *et al.* 2016). A MOD inclui uma mistura complexa de cromóforos aromáticos, policíclicos e alifáticos, moléculas orgânicas não cromóforas (transparentes), substâncias refratárias, semi-lábeis e lábeis, autóctones e alóctones (Stedmon *et al.* 2000, Stedmon *et al.* 2003, Yang *et al.* 2012).

O material lábil é constituído de proteínas, lípidios, carboidratos, vitaminas e enzimas, enquanto o material refratário é constituído de substâncias húmicas (SHs; *i.e.*, ácidos húmicos [AH] e fúlvicos [AF]) (Buffle *et al.* 1987, Esteves 1998, Yang *et al.* 2012). As SHs e as ligninas derivadas do solo e vegetação terrestre apresentam grande quantidade de anéis aromáticos e grupos contendo oxigênio (Calace *et al.* 1999, Conte *et al.* 2007). Quando derivadas da produção primária aquática, as SHs apresentam, no entanto, maior quantidade de carbono alifático (Aiken & Cotsaris 1995). Tipicamente, a MOD fluvial, considerada refratária,

apresenta alta razão carbono/nitrogênio (Hedges *et al.* 1994) e predominância de substâncias húmicas de origem terrígena (Thurman 1985).

As SHs são classificadas de acordo com a sua solubilidade em AH, insolúveis a valores de pH ácido ($\text{pH} < 2$) e solúveis a valores de pH mais elevados, e AF, solúveis em qualquer faixa de pH (Calace *et al.* 1999). Uma característica ambientalmente relevante das SHs é o fato delas apresentarem capacidade de sorção (adsorção) com certos contaminantes orgânicos e inorgânicos (Murphy & Zachara 1995, Sargentini-Junior *et al.* 2001, Conte *et al.* 2007, Pérez *et al.* 2011). As SHs representam 60% do COD em sistemas fluviais do Amazonas (Ertel *et al.* 1986), por exemplo, sendo também caracterizadas por misturas heterogêneas de moléculas de ocorrência natural, presentes em solos, águas e sedimentos.

Conhecer a contribuição das fontes de MOD é fundamental para o entendimento dos sistemas fluviais. A MOD alóctone pode ser de origem terrestre (Lobbis *et al.* 2000, Leenheer & Croué 2003, Hudson *et al.* 2007, Teixeira *et al.* 2008, Spencer *et al.* 2012) e/ou derivada dos aportes relativos às atividades antrópicas (ex. escoamento superficial ou lixiviação do solo de áreas agrícolas e urbanas), sendo constituída principalmente por SHs (Krusche *et al.* 2002, Repeta *et al.* 2002, Seitzinger *et al.* 2002, Alkhatib *et al.* 2007). As principais fontes de MOD autóctone nos sistemas aquáticos derivam do fitoplâncton, de algas e de macrófitas aquáticas com diferentes graus de biodisponibilidade (Leenheer & Croué 2003, Lennon & Pfaff 2005, Hudson *et al.* 2007, Azevedo *et al.* 2008). Amado *et al.* (2006) estudaram os rios da região amazônica e observaram que, no período chuvoso, o COD é de origem basicamente alóctone, mais reativo à luz, e sua biodisponibilidade é afetada pela luz solar. Em contraste, no período seco, o COD é principalmente de origem autóctone (algal), e menos foto-reativo, sendo seu consumo pelas bactérias menos afetado pela luz (Amado *et al.* 2006). Assim, a origem da MOD (alóctone e autóctone) em adição às transformações fotoquímicas determinam a biodisponibilidade de matéria orgânica dentro dos rios (Wiegner & Seitzinger 2001, Wiegner *et al.* 2009).

A concentração e a composição da MOD são altamente variáveis e dependentes da origem da matéria orgânica (Leenheer & Croué 2003; Lambert

et al. 2016a). A concentração do COD pode ser espacialmente heterogênea ao longo da coluna d'água, em função da proximidade de fontes de carbono, como tributários, margens com vegetação e características hidrológicas (Wetzel 1992, Tao 1998).

Temporalmente, o COD também pode variar tanto em função de aportes esporádicos como sazonais. Em escala sazonal, o regime de chuvas ou o pulso hidrológico através do escoamento podem ser responsáveis por aportes de COD para rios (Westerhoff & Anning 2000, Farjalla *et al.* 2002, Wiegner *et al.* 2009, Geeraert *et al.* 2017). Isto corrobora os resultados obtidos por Del Castillo & Coble (2000), Amado *et al.* (2006) e Farjalla *et al.* (2006), que constataram em lagos e rios da região amazônica, as maiores concentrações de COD geralmente ocorrem quando estes ecossistemas sobem de nível devido ao pulso hidrológico, invadindo as florestas circundantes.

Com relação à composição, Costa *et al.* (2011) observaram que a MOD variou sazonalmente no estuário do rio Piauí, no estado de Sergipe. No período chuvoso, compostos como o triptofano e húmicos predominaram na composição da MOD, enquanto no período seco ocorreu um aumento significativo de constituintes proteicos, com predomínio de matéria orgânica derivada da produção microbiana primária, associada à atividade biológica costeira (Costa *et al.* 2011).

A composição da MOD também pode variar espacialmente. Krusche *et al.* (2002) compararam a matéria orgânica fluvial da bacia do Rio Piracicaba, região onde os rios recebem matéria orgânica oriunda de esgotos urbanos e efluentes industriais, com dados relatados dos rios da Amazônia. Os resultados revelaram diferenças significativas associadas aos impactos antropogênicos (Krusche *et al.* 2002). O mais relevante efeito da matéria orgânica oriunda do esgoto urbano e industrial foi o aumento da concentração de COD na bacia do rio Piracicaba, enquanto as concentrações de carbono 14 foram, em geral, mais empobrecidas na bacia do rio Piracicaba do que nos rios da Amazônia (Krusche *et al.* 2002).

Deste modo, a quantidade e a qualidade do COD variam muito nos ambientes aquáticos em função da sua origem. Além disso, há processos que modificam as propriedades do COD, como as transformações do carbono pela atividade biológica

e/ou fotoquímica (Amon & Benner 1996a, Wiegner & Seitzinger 2001, Anesio *et al.* 2005, Amado *et al.* 2006, Teixeira *et al.* 2011, Salimon *et al.* 2012).

Apesar de todo o conhecimento acumulado acerca da MOD, vale ressaltar que esta apresenta um elevado grau de complexidade em relação aos fatores discutidos acima. Este fato traz muitos desafios analíticos para se obter um amplo espectro de caracterização de sua composição molecular, o que poucas ferramentas são capazes de fornecer.

FRAÇÃO CROMÓFORA DA MOD

A fração cromófora da MOD isto é, a fração que absorve luz na faixa do UV e da radiação fotossinteticamente ativa, influencia a cor das águas e o ambiente de luz subaquático. As várias moléculas orgânicas presentes nas águas naturais podem apresentar distintos tamanhos e pesos moleculares, variando desde moléculas pequenas e estruturalmente mais simples, como carboidratos e aminoácidos (compostos com baixo peso molecular), até moléculas maiores e mais complexas, como as já citadas SHs. Estas últimas são compostos com alto peso molecular (30-100 kDa; Sargentini-Junior *et al.* 2001), estruturalmente arranjados em complexos policíclicos ou polímeros aromáticos derivados, principalmente, da decomposição da matéria orgânica vegetal (Kirk 1994, Stedmon *et al.* 2000, Leenheer & Croué 2003, Stedmon *et al.* 2003). A fração húmica é a principal responsável pela absorção de luz e pela coloração marrom característica das águas constituídas de MOD. Estas características (estrutura e peso molecular) conferem diferentes propriedades como, por exemplo, diferentes graus de resistência a ataques microbianos (desde características lábeis a recalcitrantes), fluorescência e cor (Stedmon & Markager 2001, Stedmon & Bro 2008, Wünsch *et al.* 2018).

A origem da MOD influencia a absorção espectral das radiações UV-Visível, e sua resistência à degradação fotoquímica e biológica pode ser variável (Azevedo *et al.* 2008, Stubbins *et al.* 2010, Benner & Kaiser 2011). A MODC apresenta um espectro de absorção que decresce exponencialmente com o aumento do comprimento de onda, do UV até ~650 nm, de modo que a inclinação tende a se estabilizar próximo de zero entre 650 e 700 nm (Kowalczyk *et al.*

2003, Stedmon *et al.* 2003). Em função de possíveis variações nas composições e concentrações dos *pools* cromóforos de MOD, variações na distribuição espectral e disponibilidade de luz na coluna d'água são esperadas (Del Vecchio & Blough 2004). Como exemplo, comparando-se o carbono orgânico de origem alóctone com o de origem autóctone, este último tende a apresentar maiores quantidades de estruturas carbônicas alifáticas e, dessa forma, menor absorvância na região UV (Zumstein & Buffle 1989).

Deste modo, mudanças quantitativas e qualitativas nos conjuntos moleculares da MOD de águas naturais (ou nos *pools* orgânicos de cromóforos dissolvidos) podem ser analisadas por intermédio de suas propriedades ópticas inerentes (POIs), as quais podem ser caracterizadas pelos seus coeficientes de absorção (a_{MODC} e a^*_{MODC}) e de inclinação espectral (S) (Stedmon *et al.* 2003). O coeficiente "a" representa a absorção da MODC em um determinado comprimento de onda ou intervalo espectral (neste caso, sendo tratado como um valor médio). Por outro lado, a S expressa a taxa de decréscimo de absorção de luz pela MODC em função do aumento do comprimento de onda em um dado intervalo espectral (Stedmon *et al.* 2003).

Os estudos acerca das POIs da MODC têm gerado diversas aplicações relacionadas a aspectos ambientais, tais como sensoriamento remoto (Kutser *et al.* 2005), tamanho molecular de compostos orgânicos dissolvidos (Chen *et al.* 2002, Zanardi-Lamardo *et al.* 2004), transformações fotoquímicas da MOD (*i.e.*, fotocloreamento, foto-oxidação; Grzybowski 2000, Moran & Wernegreen 2000, Osburn *et al.* 2001, Stubbins *et al.* 2010, Benner & Kaiser 2011), inferências sobre a contribuição de fontes de MOD autóctone (*ex.* fitoplâncton) e alóctone (*ex.* plantas vasculares; Stedmon & Markager 2001, Chen *et al.* 2002, Conmy *et al.* 2004, Azevedo 2006, Azevedo *et al.* 2008, Fichot & Benner 2012) as quais podem ser relacionadas a fontes lábeis e recalitrantes (Del Castillo *et al.* 1999), composição e reatividade do COD (Weishaar *et al.* 2003), sazonalidade óptica (Fernandes *et al.* 2008) e monitoramento de águas naturais acometidas por acidente ambiental (Pedrosa 2007).

No rio Paraíba do Sul foram desenvolvidos estudos sobre a dinâmica do COD e a caracterização óptica da MODC (Krüger *et al.* 2003, Azevedo 2006, Pedrosa 2007, Fernandes *et al.* 2008, Borges 2011).

Pedrosa (2007) investigou as POIs do rio Paraíba do Sul durante o derramamento de licor negro, um subproduto da indústria de papel e celulose Cataguases (acidente Cataguases, MG). Os dados obtidos indicaram que tanto a quantidade como a qualidade do material cromóforo dissolvido nas águas do rio foram grandemente alteradas pelo vazamento tóxico (Pedrosa 2007). Fernandes *et al.* (2008) compararam o comportamento sazonal da MODC no rio Paraíba do Sul e sugeriram que padrões ópticos podem contribuir para a caracterização e possível monitoramento de um ecossistema aquático. Tal sazonalidade indicou que a principal força ambiental referente à variação qualitativa da MODC esteve associada à maior ou menor entrada de material cromóforo alóctone em função dos períodos úmido e seco (Fernandes *et al.* 2008). Considerando os períodos sazonais estudados (úmido e seco), estes autores elaboraram um modelo conceitual acerca da dinâmica da MODC no rio Paraíba do Sul em Campos dos Goytacazes, estado do Rio de Janeiro (Fernandes *et al.* 2008; Figura 2). Aparentemente, os maiores índices de precipitação pluviométrica no período úmido ocasionaram a entrada de material alóctone, repercutindo em maiores valores dos coeficientes de absorção (a_{MODC}) e de absorção específica (a^*_{MODC}) e menores valores dos coeficientes de S nas águas do rio (Fernandes *et al.* 2008, Borges 2011).

Na lagoa Comprida, RJ, Suhett *et al.* (2006) também inferiram um aumento de compostos de origem alóctone (húmicos, aromáticos) no início do período úmido. Também no período úmido, comparativamente ao período seco, Amado *et al.* (2006) observaram esse aumento no rio Caraná, estado do Pará. No afluente do rio Orinoco, na Venezuela, assinaturas ópticas indicaram que a MODC de origem alóctone é altamente aromática, e que fontes autóctones também contribuem significativamente para o *pool* de MODC neste sistema fluvial (Battin 1998).

As referências acima citadas exemplificam certas aplicabilidades da MODC no contexto de publicações sobre MOD. Certamente, considerando-se a importância da MODC na caracterização ecológica e biogeoquímica da MOD, nos últimos anos tem ocorrido um aumento no número de artigos que descrevem a utilização de métodos espectroscópicos, tais como absorvância no UV, para fornecer informações sobre a composição do COD (Weishaar *et al.* 2003).

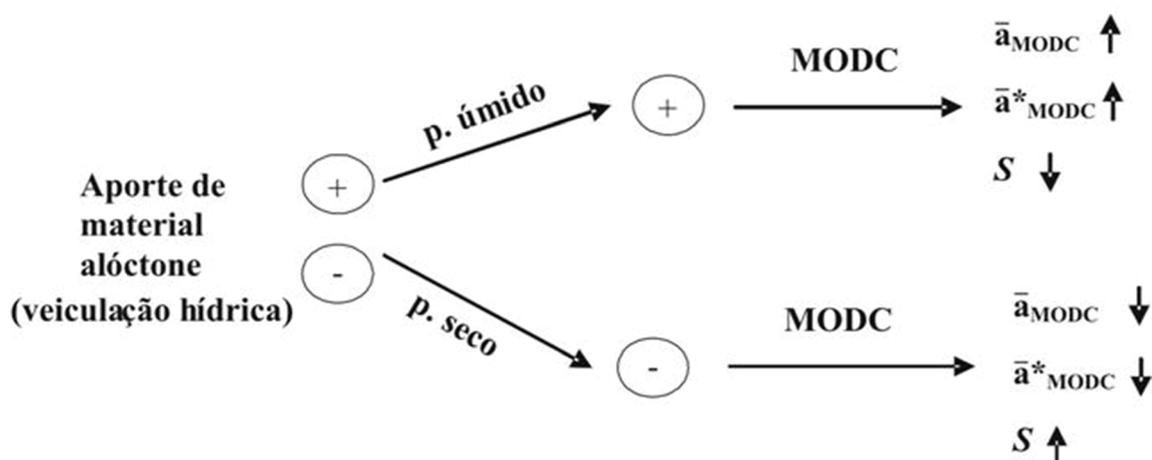


Figura 2. Modelo conceitual para a produção de matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) no rio Paraíba do Sul nos períodos úmido e seco, indicando também tendências relativas de aumento ou diminuição dos coeficientes de absorção (a_{MODC}), absorção específica (a^*_{MODC}) e de inclinação espectral (S). Fonte: Fernandes *et al.* (2008).

Figure 2. Conceptual model for the production of chromophore dissolved organic matter (CDOM) in the Paraíba do Sul river in humid and dry periods, also showing relative trends of increasing or decreasing coefficients of absorption (a_{MODC}), specific absorption (a^*_{MODC}) and spectral slope (S). Source: Fernandes *et al.* (2008).

FOTO-DEGRADAÇÃO DO COD

O COD é um dos maiores e mais dinâmicos reservatórios de carbono da biosfera, tendo grande influência sobre o ciclo global do carbono. Além de ser consumido pelas bactérias aquáticas (Amon & Benner 1996b; Lambert *et al.* 2016b), o COD também é degradado pela luz solar (Amon & Benner 1996a). Devido ao notável aumento de CO_2 na atmosfera em função do crescente uso de combustíveis fósseis (Vitousek *et al.* 1997) e ao papel desse gás no efeito estufa, vários estudos surgiram buscando quantificar as taxas de foto-oxidação e determinar os principais fatores reguladores deste processo nos sistemas fluviais (Amon & Benner 1996a, Amado *et al.* 2003, Farjalla *et al.* 2009, Amaral *et al.* 2013). A ação da luz solar (UV-VIS) sobre a fração húmica cromófora da MOD resulta em reduções significativas da concentração do COD (Amado *et al.* 2003, Smith & Benner 2005), ocasionando certa produção abiótica de carbono inorgânico dissolvido (CID), um processo chamado de foto-oxidação ou mineralização fotoquímica (Suhett *et al.* 2006, Farjalla *et al.* 2009). Além disso, a degradação fotoquímica da MOD pode gerar não somente CID, mas também outras moléculas orgânicas menores (ex. ácidos orgânicos), as quais,

tipicamente, são mais biodisponíveis como fontes de matéria e energia para bactérias planctônicas e outros organismos.

As taxas de foto-oxidação variam sazonalmente nas regiões tropicais e podem ser determinadas pela origem e histórico com COD. Amado *et al.* (2003) avaliaram a foto-produção de carbono inorgânico dissolvido (CID) e as mudanças nas moléculas de COD em função da ação da radiação solar em seis rios amazônicos de águas claras, e constataram que além da concentração e da qualidade, a origem e o histórico do COD nos rios amazônicos de águas claras determinam a taxa de foto-oxidação. Além disso, Amado *et al.* (2006) mostraram que as taxas de foto-oxidação no rio Caranã, estado do Pará, de águas claras, são maiores no período chuvoso em comparação a outras fases hidrológicas do ano. Esta variação foi atribuída à entrada de COD foto-reativo com o aumento do nível d'água, quando o rio inunda a mata circundante (Amado *et al.* 2006). Ao longo do ano, além da degradação do COD alóctone pela ação conjunta da luz e das bactérias, ocorre uma mudança para uma situação onde há predomínio de COD autóctone (menos foto-reativo; Amado *et al.* 2006). Portanto, neste rio e, provavelmente, em muitos ecossistemas tropicais localizados

em planícies de inundação, o pulso hidrológico pode ser um grande regulador sazonal da foto-oxidação. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodríguez-Zúñiga *et al.* (2008) que estudaram as substâncias húmicas do rio Negro nos períodos seco e úmido. Os autores observaram o aumento na fotodegradação das SHs no período úmido, devido ao seu elevado teor aromático, opticamente ativo (Rodríguez-Zúñiga *et al.* 2008).

A resposta das diferentes MODC costeiras e fluviais à luz solar pode ser, em parte, resultante de uma composição química diferente. Além disso, a exposição prévia da MODC à radiação solar poderia, em águas costeiras, esgotar seu potencial reativo para processos de foto-transformação, enquanto que em águas fluviais, este fator tornaria-se menos eficaz devido à alta turbidez deste ambiente. Grzybowski (2000) estudou o efeito da radiação solar na MODC em águas costeiras e fluviais e constatou que a água fluvial foi mais suscetível ao foto-clareamento que as águas costeiras.

Alguns estudos apontaram que o consumo de MOD por bactérias (medido através da respiração e produção secundária) é estimulado pela fotodegradação (Lindell *et al.* 1995, Amon & Benner 1996a, Miller & Moran 1997, Bertilsson *et al.* 2004, Anesio *et al.* 2005, McCallister *et al.* 2005, Smith & Benner 2005). Desta forma, além de oxidar o COD diretamente em CO₂, a radiação solar pode estimular indiretamente a reciclagem do carbono ao disponibilizar para as bactérias o COD que antes se encontrava em forma biologicamente refratária e que tenderia a se acumular no ecossistema (Granéli *et al.* 1996, Remington *et al.* 2011). Adicionalmente, processos complementares de degradação físico-fotoquímica e biológico-microbiana da MOD são reportados durante o pulso hidrológico nos ecossistemas aquáticos da Amazônia (Amado *et al.* 2006). Segundo D'Sa & Di Marco (2009), a decomposição da MODC pelas bactérias e pela luz ocorre em locais distintos na coluna d'água. Na camada sub-superficial dos rios, a decomposição da MODC é realizada pela via microbiana (processos biológicos), mostrando baixa reatividade fotoquímica, enquanto que na superfície, a decomposição da MODC é estimulada pela maior exposição à luz solar (processos fotoquímicos; D'Sa & Di Marco (2009).

PERSPECTIVAS ATUAIS E FUTURAS

A incorporação integrada de várias metodologias específicas e complementares referentes a caracterizações ópticas da MODC certamente representa uma estratégia promissora para o avanço do conhecimento científico, qualitativo e quantitativo, acerca da dinâmica da matéria orgânica presente em águas naturais. Como exemplo podemos citar a metodologia PARAFAC (*parallel factor analysis*, análise de fatores paralelos), especialmente indicada para medidas cruzadas de dados múltiplos quimiométricos, como os referentes espectros de excitação e emissão de fluorescência em múltiplas amostras de MOD. Esta metodologia vem sendo cada vez mais incluída nas análises ópticas da MODC, pois permite caracterizar, adicionalmente e comparativamente, a fração fluorescente dessa matéria orgânica em águas naturais (Bro 1997, Stedmon & Bro 2008, Wünsch *et al.* 2018). Métricas específicas, como sensoriamento remoto, composição isotópica referente a variações de delta δ¹³C (Silva *et al.* 2013) e fracionamentos de tamanhos moleculares através de técnicas de ultrafiltração e/ou cromatográficas de alta performance de exclusão de tamanho (HPSEC; *high-pressure size exclusion chromatography*), também constituem informações passíveis de aplicação combinada na caracterização de *pools* orgânicos, cromóforos e não cromóforos, em águas naturais.

Complementarmente, ensaios experimentais, cujos objetivos são avaliar de forma qualitativa e quantitativa lixiviados orgânicos de solos associados a diferentes usos e características da terra, certamente integram conteúdo conectivo para o estabelecimento de mapeamentos biogeoquímicos da MOD em uma escala de paisagens e bacias de drenagem. Quantificações acerca de processos biológicos e físico-químicos de degradação microbiana e foto-oxidativa da matéria orgânica em função de distintas condições e/ou circunstâncias ambientais (ex. pH, salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido, tipo de sistema lântico-lótico), acoplados ou não a modelagens matemáticas, representam exemplos adicionais de possibilidades de integração científica para um desenvolvimento aprofundado e relacional entre as frações cromóforas e não cromóforas da MOD no âmbito de sistemas aquáticos. Valerio *et al.* (2018)

utilizaram as propriedades ópticas da MODC para estimar as concentrações de carbono (COD e $p\text{CO}_2$) no rio Amazonas e concluíram que a aplicação da abordagem óptica utilizada permitirá uma avaliação mais ampla das margens dos rios de todo o mundo e um monitoramento mais persistente das alterações na ciclagem do carbono aquático durante as mudanças climáticas.

Apesar das múltiplas aplicações conjuntas da MOD cromófora e não cromófora em pesquisas relacionais de sistemas aquáticos – baseando-se na busca realizada nesta revisão –, é possível afirmar que existem poucos trabalhos na literatura sobre MODC em sistemas fluviais tropicais. A maior parte dos trabalhos relacionados à MODC foi realizada em estuários e lagos localizados em regiões de clima temperado. Assim, justifica-se a realização de novas pesquisas sobre MODC em sistemas fluviais tropicais, principalmente devido à carência desses descritores e aos desdobramentos que o suprimento dessa carência pode causar a partir de novas análises, visto que as análises espectroscópicas são uma ferramenta importante para o estudo da matéria orgânica (Azevedo *et al.* 2008).

Concluindo, por tratar-se de uma variável sensível a múltiplos processos físicos, químicos e biológicos, a MOD cromófora e não cromófora é um referente ambiental capaz de permear uma integração diagnóstica na qualificação e caracterização de águas naturais. A integração sistemática desses tipos de dados em vários segmentos fluviais em amplas escalas de espaço e tempo permitirá organizar mapeamentos informativos acerca do conteúdo qualitativo e quantitativo da MOD cromófora e não cromófora no âmbito das bacias de drenagem. Certamente, esse tipo de informação permitirá discriminar e traçar com mais segurança fontes alóctones e autóctones, naturais e antropogênicas, refratárias e lábeis de matéria orgânica. Possivelmente, esses tipos de investimentos científicos permitirão desenvolver modelos que contemplem o estabelecimento de índices quali-quantitativos de MOD cromófora e não cromófora em águas fluviais e interiores em geral.

AGRADECIMENTOS

Este estudo contou com o auxílio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

REFERÊNCIAS

- Aiken, G., & Cotsaris, E. 1995. Soil and Hydrology: their effect on NOM. *Journal American Water Works Association*, 87(1), 36–45. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1995.tb06299.x
- Alkhatib, M., Jennerjahn, T. C., & Samiaji, J. 2007. Biogeochemistry of the Dumai River estuary, Sumatra, Indonesia, a tropical blackwater river. *Limnology and Oceanography*, 52(6), 2410–2417. DOI: 10.4319/lo.2007.52.6.2410
- Amado, A. M., Farjalla, V. F., Esteves, F. A., & Bozelli, R. L. 2003. DOC photo-oxidation in clear water Amazonian aquatic ecosystems. *Amazoniana*, 17, 513–523.
- Amado, A. M., Farjalla, V. F., Esteves, F. A., Bozelli, R. L., Roland, F., & Enrich-Prast, A. 2006. Complementary pathways of dissolved organic carbon removal pathways in clear-water Amazonian ecosystems: photochemical degradation and bacterial uptake. *FEMS Microbiology Ecology*, 56, 8–17. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2006.00028.x
- Amaral, J. H. F., Suhett, A. L., Melo, S. & Farjalla, V. F. 2013. Seasonal variation and interaction of photodegradation and microbial metabolism of DOC in black water Amazonian ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology*, 70, 157–168. DOI: 10.3354/ame01651
- Amon, R. M. W., & Benner, R. 1996a. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1783–1792. DOI: 10.1016/0016-7037(96)00055-5
- Amon, R. M. W., & Benner, R. 1996b. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 41, 41–51. DOI: 10.4319/lo.1996.41.1.0041
- Anesio, A. M., Granéli, W., Aiken, G. R., Kieber, D. J., & Mopper, K. 2005. Effect of humic substance photodegradation on bacterial growth

- and respiration in lake water. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 6267–6275. DOI: 10.1128/AEM.71.10.6267-6275.2005
- Azevedo, J. C. R., Teixeira, M. C., Santos, A. M., Leandrini, J. A., & Pagioro, T. A. 2008. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do alto rio Paraná. *Oecologia Brasiliensis*, 12(1), 66–77.
- Azevedo, W. C. S. 2006. Óptica inerente de cinco sistemas aquáticos continentais da região Norte Fluminense: uma avaliação intersistêmica. Dissertação de Mestrado. UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil. 118p.
- Battin, T. J. 1998. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 28, 561–569. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00028-X
- Begon, M., Townsend, C. R., & Harper, J. L. 2006. *Ecology: from individuals to ecosystems*. Blackwell Publishing, Oxford. p. 759.
- Benner, R., & Kaiser, K. 2011. Biological and photochemical transformations of lignin phenols and amino acids in riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry*, 102, 209–222. DOI: 10.1007/s10533-010-9435-4
- Benner, R., Pakulski, J. D., McCarthy, M., Hedges, J. I., & Hatcher, P. G. 1992. Bulk chemical characterization of dissolved organic matter in the ocean. *Science*, 255, 1561–1564. DOI: 10.1126 / science.255.5051.1561
- Berner, E. K., & Berner, R. A. 1996. Rivers. In: *Global Environment: Water, Air and Geochemical cycles*. pp. 376. Ed. Prentice Hall, New Jersey.
- Bertilsson, S., Carlsson, P., & Graneli, W. 2004. Influence of solar radiation on the availability of dissolved organic matter to bacteria in the Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part II - Topical Studies in Oceanography*, 51, 2557–2568. DOI: 10.1016/j.dsr2.2000.07.001
- Borges, M. V. 2011. Transformação óptica da matéria orgânica dissolvida cromófora na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense. p. 52.
- Bro, R. 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, 38(2), 149–171. DOI: 10.1016/S0169-7439(97)00032-4
- Buffle, J., Zali, O., Zumstein, J., & Vitre, R. 1987. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organic species: seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic Lake Bret, Switzerland. *Science of the Total Environment*, 64, 41–59. DOI: 10.1016/0048-9697(87)90121-5
- Calace, N., Capolei, M., Lucchese, M., & Petronio, B. M. 1999. The structural composition of humic compounds as indicator of organic carbon sources. *Talanta*, 49, 277–284. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00370-1
- Chen, J., Gu, B., Leboeuf, E. J., Pan, H., & Dai, S. 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48, 59–68. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00041-3
- Conmy, R. N., Coble, P. G., Chen, R. F., & Gardner, G. B. 2004. Optical properties of colored dissolved organic matter in the Northern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, 89, 127–144. DOI: 10.1016/j.marchem.2004.02.010
- Conte, P., Spaccini, R., Smejkalová, D., Nebbioso, A., & Piccolo, A. 2007. Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. *Chemosphere*, 69, 1032–1039. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.043
- Costa, A. C., Passos, E. A., Garcia, C. A. B., & Alves, J. P.H. 2011. Characterization of Dissolved Organic Matter in the Piauí River Estuary, Northeast Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(11), 2139–2147. DOI: 10.1590/S0103-50532011001100017
- Davies, P. M., Bunn, S. E. & Hamilton, S. K. 2008. Primary production in tropical streams and rivers. In: A. Press (Ed.), *Tropical Stream Ecology*. pp. 23–42. Elsevier, USA. DOI: 10.1016/B978-012088449-0.50004-2
- Del Castillo, C. E., Coble, P. G., Morell, J. M., & Corredor, J. E. 1999. Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 66, 35–51. DOI: 10.1016/S0304-4203(99)00023-7
- Del Castillo, C. E., & Coble, P. G. 2000. Seasonal variability of the colored dissolved organic matter during the 1994-95 NE and SW monsoons in the Arabian Sea. *Deep-Sea Research*, 47, 1563–

1579. DOI: 10.1016/S0967-0645(99)00154-X
- Del Vecchio, R., & Blough, N. V. 2004. On the origin of the optical properties of humic substances. *Environmental Science & Technology*, 38, 3885–3891. DOI: 10.1021 / es049912h
- D'sa, E. J., & Di Marco, S. F. 2009. Seasonal variability and controls on chromophoric dissolved organic matter in a large river-dominated coastal margin. *Limnology and Oceanography*, 54(6), 2233–2242. DOI: 10.4319/lo.2009.54.6.2233
- Ertel, J. R., Hedges, J. I., Devol, A. H., Richey, J. E., & Ribeiro, M. N. G. 1986. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography*, 31(4), 139–154. DOI: 10.4319/lo.1986.31.4.0739
- Esteves, F. A. 1998. *Fundamentos da Limnologia*. 2ª edição. Editora Interciência, Rio de Janeiro: p. 220.
- Farjalla, V. F., Amado, A. M., Suhett, A. L., & Meirelles-Pereira, F. 2009. DOC removal paradigms in highly humic aquatic ecosystems. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 531–538. DOI: 10.1007/s11356-009-0165-x
- Farjalla, V. F., Azevedo, D. A., Esteves, F. A., Bozelli, R. L., Roland, F., & Enrich-Prast, A. 2006. Influence of hydrological pulse on bacterial growth and DOC uptake in a clear-water Amazonian lake. *Microbial Ecology*, 52, 334–3444. DOI: 10.1007/s00248-006-9021-4
- Farjalla, V. F., Faria, B. M., & Esteves, F. A. 2002. The relationship between DOC and planktonic bacteria in tropical coastal lagoons. *Archiv für Hydrobiologie*, 156, 97–119. DOI: 10.1127/0003-9136/2002/0156-0097
- Fernandes, T. B., Azevedo, W. C. S. & Pedrosa, P. 2008. Sazonalidade Óptica nas Águas do rio Paraíba do Sul (Campos dos Goytacazes, RJ): Referenciais Métricos para o Monitoramento de Águas Naturais. *Oecologia Brasiliensis*, 12(1), 78–84.
- Fichot, C. G., & Benner, R. 2012. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter ($S_{275-295}$) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins. *Limnology Oceanography*, 57(5), 1453–1466. DOI: 10.4319/lo.2012.57.5.1453
- Geeraert, N., Omengo, F., Borges, A., Govers, G., & Bouillon, S. 2017. Shifts in the carbon dynamics in a tropical lowland river system (Tana River, Kenya) during flooded and non-flooded conditions. *Biogeochemistry*, 132(1-2), 141–163. DOI: 10.1007/s10533-017-0292-2
- Glibert, P. M., Magnien, R., Lomas, M. W., Alexander, J., Fan, C., Haramoto, E., Trice, M., & Kana, T. M. 2001. Harmful algal blooms in the Chesapeake and coastal bays of Maryland, USA: Comparison of 1997, 1998, and 1999 events. *Estuaries*, 24(6), 875–883. DOI: 10.2307/1353178
- Granéli, W., Lindell, M., & Tranvik, L. 1996. Photooxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content. *Limnology and Oceanography*, 41, 698–706. DOI: 10.4319/lo.1996.41.4.0698
- Grzybowski, W. 2000. Effect of short-term sunlight irradiation on absorbance spectra of chromophoric organic matter dissolved in coastal and riverine water. *Chemosphere*, 40, 1313–1318. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00266-0
- Häder, D. P., Kumar, H. D., Smith, R. C., & Worrest, R. C. 2007. Effects of solar UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with climate change. *Photochemical & Photobiology Science*, 6, 267–285. DOI: 10.1039/B700020K
- Hauer, F. R., & Lamberti, G. 2007. *Methods in stream ecology*. 2ª edição. Editora Academic Press: p.896.
- Hedges, J. I., Cowie, G. L., Richey, J. E., Quay, P. D., Benner, R., Strom, M., & Forsberg, B. R. 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and Oceanography*, 39, 743–761. DOI: 10.4319/lo.1994.39.4.0743
- Hoge, F. E., Vodacek, A., & Blough, N. V. 1993. Inherent optical properties of the ocean: Retrieval of the absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter from fluorescence measurements. *Limnology and Oceanography*, 38(7), 1394–1402. DOI: 10.4319/lo.1993.38.7.1394
- Huang, W. & Chen, R. F. 2009. Sources and transformations of chromophoric dissolved organic matter in the Neponset River Watershed. *Journal of Geophysical Research*, 114, 1–14. DOI: 10.1029/2009JG000976
- Hudson, N., Baker, A., & Reynolds, D. 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - A review. *River Research and Applications*, 23, 631–649. DOI: 10.1002/rra.1005

- Jaffé, R., McKnight, D., Maie, N., Cory, R., McDowell, W. H., & Campbell, J. L. 2008. Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties. *Journal of Geophysical Research*, 113, 1–15. DOI: 10.1029/2008JG000683
- Kim, S., Kaplan, L. A., & Hatcher, P. G. 2006. Biodegradable dissolved organic matter in a temperate and a tropical stream determined from ultra-high resolution mass spectrometry. *Limnology and Oceanography*, 51(2), 1054–1063. DOI: 10.4319/lo.2006.51.2.1054
- Kirk, J. T. O. 1994. *Light & Photosynthesis in Aquatic Ecosystems* (Second Edition). Cambridge University Press: p. 413.
- Kowalczyk, P., Cooper, W. J., Whitehead, R. F., Durako, M. J., & Sheldon, W. 2003. Characterization of CDOM in an organic-rich river and surrounding coastal ocean in the South Atlantic Bight. *Aquatic Sciences*, 65, 384–401. DOI: 10.1007/s00027-003-0678-1
- Krüger, G. C. T., Caralho, C. E. V., Ferreira, A. G., Gonçalves, E. G., Truccolo, E. C., & Schettini, C. A. F. 2003. Dinâmica do carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Paraíba do Sul, RJ, sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. *Atlântica*, 25(1), 27–33.
- Krusche, A. V., Martinelli, L. A., Victoria, R. L., Bernardes, M., Camargo, P. B., Ballester, M. V., & Trumbore, S. E. 2002. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). *Water Research*, 36, 2743–2752. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00495-X
- Kutser, T., Pierson, D. C., Kallio, K. Y., Reinart, A., & Sobek, S. 2005. Mapping lake CDOM by satellite remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, 94, 535–540. DOI: 10.1016/j.rse.2004.11.009
- Lambert, T., Bouillon, S., Darchambeau, F., Massicotte, P., & Borges, A. 2016b. Shift in the chemical composition of dissolved organic matter in the Congo River network. *Biogeosciences*, 13(18), 5405–5420. DOI: 10.5194/bg-13-5405-2016
- Lambert, T., Teodoru, C. R., Nyoni, F. C., Bouillon, S., Darchambeau, F., Massicotte, P., & Borges, A. V. 2016a. Along-stream transport and transformation of dissolved organic matter in a large tropical river. *Biogeosciences*, 13(9), 2727–2741. DOI: 10.5194/bg-13-2727-2016
- Leenheer, J. A., & Croué, J. P. 2003. Characterising aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 37, 18–26. DOI: 10.1021/es032333c
- Lennon, J. T., & Pfaff, L. E. 2005. Source and supply of terrestrial organic matter affects aquatic microbial metabolism. *Aquatic Microbial Ecology*, 39, 107–119. DOI: 10.3354 / ame039107
- Lindell, M. J., Graneli, W., & Tranvik, L. J. 1995. Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic-matter. *Limnology and Oceanography*, 40, 195–199. DOI: 10.4319/lo.1995.40.1.0195
- Lisboa, L. K., Thomas, S., & Moulton, T. P. 2016. Reviewing carbon spiraling approach to understand organic matter movement and transformation in lotic ecosystems. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 28(e14), 1–10. DOI: 10.1590/S2179-975X2116
- Lobbes, J. M., Fitznar, H. P., & Kattner, G. 2000. Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(17), 2973–2983. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00409-9
- McCallister, S. L., Bauer, J. E., Kelly, J., & Ducklow, H. W. 2005. Effects of sunlight on decomposition of estuarine dissolved organic C, N and P and bacterial metabolism. *Aquatic Microbial Ecology*, 40, 25–35. DOI: 10.3354 / ame040025
- McClain, M. E., Richey, J. E., & Brandes, J. A. 1997. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. *Global Biogeochemical cycles*, 11(3), 295–311. DOI: 10.1029/97GB01056
- Meybeck, M. 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal Science*, 282, 401–450. DOI: 10.2475 / ajs.282.4.401
- Miller, W. L., & Moran, M. A. 1997. Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. *Limnology and Oceanography*, 42, 1317–1324. DOI: 10.4319/lo.1997.42.6.1317
- Moran, N. A., & Wernegreen, J. J. 2000. Lifestyle evolution in symbiotic bacteria: insights from genomics. *Tree*, 15(8), 321–326. DOI: 10.1016/

- S0169-5347(00)01902-9
- Müller-Niklas, G., Heissenberger, A., Puskaric, S., & Herndl, G. J. 1995. Ultraviolet-B radiation and bacterial metabolism in coastal waters. *Aquatic Microbial Ecology*, 9, 111–116. DOI: 10.3354/ame009111
- Murphy, E. M., & Zachara, J. M. 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma*, 67, 103–124. DOI: 10.1016/0016-7061(94)00055-F
- Neal, C., & Jarvie, H. P. 2005. Agriculture, community, river eutrophication and the Water Framework Directive. *Hydrological Processes*, 19, 1895–1901. DOI: 10.1002/hyp.5903
- Osburn, C. L., Zagarese, H. E., Morris, D. P., Hargreaves, B. R., & Cravero, W. E. 2001. Calculation of spectral weighting functions for the solar photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in temperate lakes. *Limnology and oceanography*, 46(6), 1455–1467. DOI: 10.4319/lo.2001.46.6.1455
- Painel Intergovernamental sobre Mudanças (IPCC). 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribuição dos Grupos de Trabalho I, II e III para o Quinto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas*. p.151, Genebra, Suíça.
- Pedrosa, P., Benevides, T., Suzuki, M. S. & Rezende, C. E. 2017. Matéria orgânica dissolvida cromófora. In: A. P. C. Falcão, ALR. Wagener, RS. Carreira (Eds.), *Química ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste*. pp. 95-123. Rio de Janeiro: Elsevier. *Habitats*. DOI: 10.1016/B978-85-352-7563-6.50012-0
- Pedrosa, P. 2007. Optical resilience of the Paraíba do Sul River (Brazil) during a toxic spill of a wood-pulping factory: the Cataguazes accident. *Environmental Monitoring and Assessment*, 129, 137–150. DOI: 10.1007/s10661-006-9348-9
- Pérez, M. A. P., Moreira-Turcq, P., Gallard, H.; Allard, T., & Benedetti, M. F. 2011. Dissolved organic matter dynamic in the Amazon basin: Sorption by mineral surfaces. *Chemical Geology*, 286, 158–168. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.05.004
- Portal Periódicos Capes: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/index.php>> Acesso em 15/07/2018.
- Remington, S., Krusche, A., & Richey, J. 2011. Effects of DOM photochemistry on bacterial metabolism and CO₂ evasion during falling water in a humic and a whitewater river in the Brazilian Amazon. *Biogeochemistry*, 105, 185–200. DOI: 10.1007/s10533-010-9565-8
- Repeta, D. J., Quan, T. M., Aluwihare, L. I., & Accardi, A. M. 2002. Chemical characterization of high molecular weight dissolved organic matter in fresh and marine Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6), 955–962. DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00830-4
- Rodríguez-Zúñiga, U. F., Milori, D. M. B. P., Silva, W. T. L., Martin-Neto, L., Oliveira, L. C. & Rocha, J. C. 2008. Changes in Optical Properties Caused by UV-Irradiation of Aquatic Humic Substances from the Amazon River Basin: Seasonal Variability Evaluation. *Environmental Science & Technology*, 42(6): 1948–1953. DOI: 10.1021 / es702156n
- Salimon, C., Sousa, E. S., Alin, S. R., Krusche, A. V., & Ballester, M. V. 2012. Seasonal variation in dissolved carbon concentrations and fluxes in the upper Purus River, southwestern Amazon. *Biogeochemistry*, 114(3), 245–254. DOI: 10.1007/s10533-012-9806-0
- Sargentini Junior, E., Rocha, J. C., Rosa, A. H., & Zara, L. F. 2001. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. *Química Nova*, 24(3), 339–344.
- Seidel, M., Dittmar, T., Ward, N., Krusche, A., Richey, J., Yager, P., & Medeiros, P. 2016. Seasonal and spatial variability of dissolved organic matter composition in the lower Amazon River. *Biogeochemistry*, 131(3), 281–302. DOI: 10.1007/s10533-016-0279-4
- Seitzinger, S. P., & Sanders, R. W. 1997. Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication. *Marine Ecology Progress Series*, 159, 1–12. DOI: 10.3354 / meps159001
- Seitzinger, S. P., Sanders, R. W., & Styles, R. 2002. Bioavailability of DON from natural and anthropogenic sources to estuarine plankton. *Limnology and Oceanography*, 47, 353–366. DOI: 10.4319/lo.2002.47.2.0353
- Silva, M. L., Silva, A. C., Silva, B. P. C., Barral, U. M., Soares, P. G. S. & Torrado, P. V. 2013. Surface mapping, organic matter and water stocks in peatlands of the Serra do Espinhaço Meridional - Brazil. *Bras. Ci. Solo*, 37, 1149–1157. DOI:

- 10.1590/S0100-06832013000500004
- Smith, E. M., & Benner, R. 2005. Photochemical transformations of riverine dissolved organic matter: effects on estuarine bacterial metabolism and nutrient demand. *Aquatic Microbial Ecology*, 40, 37–50. DOI: 10.3354 / ame040037
- Sobek, S., Tranvik, L. J., Prairie, Y. T., Kortelainen, P., & Cole, J. J. 2007. Patterns and regulation of dissolved organic carbon: An analysis of 7500 widely distributed lakes. *Limnology and Oceanographic*, 52(3), 1208–1219. DOI: 10.4319/ lo.2007.52.3.1208
- Spencer, R. G. M., Hernes, P. J., Aufdenkampe, A. K., Baker, A., Gulliver, P., Stubbins, A., Aiken, G. R., Dyda, R. Y., Butler, K. D., Mwambai, V. L., Mangangu, A. M., Wabakanghanzi, J. N., & Six, J. 2012. An initial investigation into the organic matter biogeochemistry of the Congo River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 614–627. DOI: 10.1016/j.gca.2012.01.013
- Stedmon, C. A., & Bro, R. 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11) 572–579. DOI: 10.4319/lom.2008.6.572
- Stedmon, C. A., & Nelson, N. B. 2015. The Optical Properties of DOM in the Ocean. In: Carlson DAHA, editor. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter (Second Edition)*. pp. 481-508. Boston: Academic Press. DOI: 10.1016/ B978-0-12-405940-5.00010-8
- Stedmon, C. A., Markager, S., & Bro, R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82, 239–254. DOI: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Stedmon, C. A., Markager, S., & Kaas, H. 2000. Optical properties and signatures of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Danish coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51, 267–278. DOI: 10.1006/ecss.2000.0645
- Stedmon, C. A., & Markager, S. 2001. The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter. *Limnology Oceanography*, 46(8), 2087–2093. DOI: 10.4319/ lo.2001.46.8.2087
- Stubbins, A., Spencer, R. G. M., Chen, H., Hatcher, P. G., Mopper, K., Hernes, P. J., Mwamba, V. L., Mangangu, A. M., Wabakanghanzi, J. N., & Six, J. 2010. Illuminated darkness: Molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry. *Limnology Oceanography*, 55, 1467–1477. DOI: 10.4319/lo.2010.55.4.1467
- Suhett, A. L., Amado, A. M., Bozelli, R. L., Esteves, F. A., & Farjalla, V. F. 2006. O papel da fotodegradação do carbono orgânico dissolvido (COD) nos ecossistemas aquáticos. *Oecologia Brasiliensis*, 10(2), 186–204. DOI: 10.4257/ oeco.2006.1002.06
- Tao, S. 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China. *Water Research*, 32, 2205–2210. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00443-0
- Teixeira, M. C., Azevedo, J. C. R., & Pagioro, T. A. 2011. Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter in the Upper Paraná River floodplain environments (Brazil). *Acta Limnológica Brasiliensis*, 23(4), 333–343. DOI: 10.1590/S2179-975X2012005000011
- Teixeira, M. C., Santana, N. F., Azevedo, J. C. R., & Pagioro, T. A. 2008. Padrões de variação do carbono orgânico na planície de inundação do Alto rio Paraná. *Oecologia Brasiliensis*, 12(1), 57–65.
- Thorp, J. H., Thoms, M. C. & Delong, M. D. 2010. The riverine ecosystem synthesis: toward conceptual cohesiveness in river science. Elsevier: p. 232.
- Thurman, E. M. 1985. Organic geochemistry of natural waters. In: E. M. Thurman, *Amino Acids*. pp. 151-180. United States: United States Geological Survey, Denver, USA.
- Valerio, A. M., Kampel, M., Vantrepotte, V., Ward, N. D., Sawakuchi, H. O., Less, D. F. S., Neu, V., Cunha, A. & Richey, J. 2018. Using CDOM Optical Properties for Estimating DOC Concentrations and $p\text{CO}_2$ in the Lower Amazon River. *Optics Express*, 26(14), 657–677. DOI: 10.1364/ OE.26.00A657
- Vitousek, P. M., Mooney, H. A., Lubchenco, J., & Melillo, J. M. 1997. Human domination of Earth's ecosystems. *Science*, 277, 494–499. DOI: 10.1126/science.277.5325.494

- Vodacek, A., Blough, N. V., Degrandpre, M. D., Peltzer, E. T., & Nelson, R. K. 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnology and Oceanography*, 42(4), 674–686. DOI: 0.4319/lo.1997.42.4.0674
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., & Mopper, K. 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science Technology*, 37, 4702–4708. DOI: 10.1021/es030360x
- Westerhoffa, P., & Anningb, D. 2000. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, 236, 202–222. DOI: 10.1016/S0022-1694(00)00292-4
- Wetzel, R. G. 1992. Gradient-Dominated Ecosystems – Sources and Regulatory Functions of Dissolved Organic-Matter in Fresh-Water Ecosystems. *Hydrobiologia*, 229, 181–198. DOI: 10.1007/BF00007000
- Wetzel, R. G., Hatcher, P. G., & Bianchi, T. S. 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography*, 40(8), 1369–1380. DOI: 10.4319/lo.1995.40.8.1369
- Wiegner, T. N., & Seitzinger, S. P. 2001. Photochemical and microbial degradation of external dissolved organic matter inputs to rivers. *Aquatic Microbiology Ecology*, 24, 27–40. DOI: 10.4319/lo.1995.40.8.1369
- Wiegner, T. N., Tubal, R. L., & Mackenzie, R. A. 2009. Bioavailability and export of dissolved organic matter from a tropical river during base- and stormflow conditions. *Limnology and Oceanography*, 54(4), 1233–1242. DOI: 10.4319/lo.2009.54.4.1233
- Williamson, C. E., Morris, D. P., Pace, M. L., & Olson, O. G. 1999. Dissolved organic carbon and nutrients as regulators of lake ecosystems: Resurrection of a more integrated paradigm. *Limnology and Oceanography*, 44, 795–803. DOI: 10.4319/lo.1999.44.3_part_2.0795
- Wünsch, U. J., Stedmon, C. A., Tranvik, L. J. & Guillemette, F. 2017. Unraveling the size-dependent optical properties of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 63(2), 588–601. DOI: 10.1002/lno.10651
- Yang, L., Hong, H., Guo, W., Huang, J., Li, Q., & Yu, X. 2012. Effects of changing land use on dissolved organic matter in a subtropical river watershed, southeast China. *Regional Environmental Change*, 12, 145–151. DOI: 10.1007/s10113-011-0250-9
- Zanardi-Lamardo, E., Moore, C. A., & Zika, R. G. 2004. Seasonal variation in molecular mass and optical properties of chromophoric dissolved organic material in coastal waters of southwest Florida. *Marine Chemistry*, 89, 37–54. DOI: 10.1016/j.marchem.2004.02.018
- Zumstein, J., & Buffle, J. 1989. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Research*, 23(2), 229–239. DOI: 10.1016/0043-1354(89)90047-X

Submetido em: 23/01/2018

Aceito em: 25/07/2018

Publicado online: 03/09/2018

Editor Associado: Rosana Gentile