

O PAPEL DA FOTO-DEGRADAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

Albert Luiz Suhett^{1,2}, André Megali Amado^{1,2,4}, Reinaldo Luiz Bozelli¹, Francisco de Assis Esteves^{1,3}, Vinicius Fortes Farjalla^{1,3*}

¹ Laboratório de Limnologia, Depto. de Ecologia, Inst. de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Ilha do Fundão. CEP: 21941-590, Caixa Postal: 68020. Rio de Janeiro, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Inst. de Biologia, UFRJ. Ilha do Fundão. CEP: 21941-590, Caixa Postal: 68020. Rio de Janeiro, Brasil.

³ Núcleo de Pesquisas em Ecologia e Desenvolvimento Sócio-ambiental de Macaé (NUPEM/UFRJ). Av. Rotary Club S/Nº, São José do Barreto. CEP: 28970-000, Caixa Postal: 119331. Macaé, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ Endereço atual: University of Minnesota (UMN), Department of Ecology Evolution and Behaviour, 100 Ecology Building, 1987 Upper Buford Circle, St. Paul, MN 55108, U.S.A.

*e-mail: farjalla@biologia.ufrj.br

RESUMO

O carbono orgânico dissolvido (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, o COD também é degradado pela luz solar. Este processo de foto-degradação, ou foto-oxidação, transforma o COD, alterando sua disponibilidade para as bactérias, podendo também oxidá-lo direto a CO₂. Neste artigo, revemos as principais motivações biogeoquímicas para o estudo deste processo nos ecossistemas aquáticos, bem como as suas principais implicações ecológicas. Inicialmente, discutimos aspectos gerais do COD nos ecossistemas aquáticos, sua degradação pelas bactérias e pela luz e a relação entre estes dois processos. É mencionado o papel do foto-branqueamento do COD na regulação da penetração de luz na coluna d'água e dos efeitos desta sobre os organismos. É também abordado o potencial de foto-degradação de compostos tóxicos pela luz solar. São brevemente abordadas algumas metodologias utilizadas nos estudos de foto-degradação. Apontamos os principais fatores reguladores da foto-degradação e como estes fatores podem influenciar a variação sazonal das taxas de foto-oxidação. Numa análise em escala global, mostramos que as taxas de foto-oxidação são significativamente maiores em ecossistemas tropicais, o que é parcialmente explicado por maiores concentrações de COD. As taxas de foto-oxidação estão positivamente relacionadas ao COD embora a relação não seja muito forte ($r^2 = 0,42$), devido a fatores como a variação sazonal da foto-reatividade do COD. Propomos que a alta incidência solar durante todo o ano e aumentos sazonais da foto-reatividade do COD também interagem para produzir valores altos de foto-oxidação nos ecossistemas tropicais.

Palavras-chave: Carbono orgânico dissolvido, Foto-degradação, Foto-oxidação.

ABSTRACT

THE ROLE OF DISSOLVED ORGANIC CARBON (DOC) PHOTO-OXIDATION IN AQUATIC ECOSYSTEMS. Dissolved organic carbon (DOC) is major and dynamic carbon pool in the biosphere, with great influence on the global carbon cycle. Besides being consumed by aquatic bacteria, DOC is also degraded by sunlight. This process of photodegradation, or photo-oxidation, transforms DOC, changing its bioavailability, or even oxidizes DOC directly into CO₂. In this paper, we review the main biogeochemical motivations for the research on this process in aquatic ecosystems. First, we discuss general aspects of DOC, its degradation by bacteria and light and the relationship between these two processes. We mention the role of photo-bleaching in regulating the light penetration in the water column and its effects on aquatic organisms. The potential of sunlight for the photo-degradation of toxic compounds is also shown. We shortly mention some methods for the study of photodegradation. We also point out the main regulating factors of photo-degradation and how they may affect the seasonal variation of photo-oxidation rates. In a global analysis, we show that photo-oxidation rates are significantly higher in tropical ecosystems, what is partially explained by higher DOC concentrations.

Photo-oxidation rates is positively related to DOC, although the relation is not quite strong ($r^2 = 0.42$), due to factors such as seasonal variation of DOC photo-reactivity. We propose that the high solar incidence throughout the year and seasonal inputs of photo-reactivity interact to produce high photo-oxidation rates in tropical ecosystems.

Key-words: Dissolved organic carbon, Photo-degradation, Photo-oxidation.

INTRODUÇÃO

As atividades humanas nas últimas décadas têm levado à redução da camada de ozônio e ao aumento da incidência da radiação ultravioleta (UV) sobre a superfície terrestre (Stolarski *et al.* 1992). Além dos efeitos nocivos da radiação UV sobre os organismos aquáticos (Aas *et al.* 1996, Jeffrey *et al.* 1996), esta radiação tem um reconhecido papel em reações foto-químicas nos ambientes aquáticos. Através do processo de foto-degradação, a radiação solar (especialmente a UV) provoca a quebra de moléculas de carbono orgânico dissolvido (COD) nos ecossistemas aquáticos, podendo levar à sua (foto-)oxidação completa a CO_2 (Salonen & Vähätalo 1994). Devido ao notável aumento do CO_2 na atmosfera em função do crescente uso de combustíveis fósseis (Vitousek *et al.* 1997, Short & Neckles 1999) e ao papel desse gás no efeito estufa, vários estudos surgiram buscando quantificar as taxas de foto-oxidação e determinar quais os principais fatores reguladores deste processo nos ecossistemas aquáticos (Amon & Benner 1996b, Granéli *et al.* 1996, Granéli *et al.* 1998, Bertilsson & Tranvik 2000, Amado *et al.* 2003).

O objetivo desta revisão é introduzir os processos de foto-degradação do COD a um público mais geral, apresentando o estado da arte desse conhecimento. Para tal, traçamos um panorama geral destes processos nos ecossistemas aquáticos, bem como a interação entre essa via de degradação e a via microbiana em diferentes tipos de ambientes. Inicialmente, são feitas considerações sobre as características do COD nos ecossistemas aquáticos e aspectos de seu consumo pelo bacterioplâncton. Posteriormente, são explorados os processos de degradação parcial ou total do COD pela luz e os seus efeitos sobre o consumo microbiano. Os efeitos da foto-degradação sobre alguns poluentes orgânicos e compostos tóxicos são também comentados. Apresentamos uma seção sobre as principais metodologias utilizadas no estudo da foto-

degradação do COD e seus efeitos sobre o bacterioplâncton. Posteriormente, são apresentados os efeitos de alguns fatores específicos, como qualidade do COD e pH, sobre as taxas de foto-oxidação em ambientes naturais. A variação sazonal das taxas de foto-oxidação em diversos ecossistemas é discutida, buscando identificar os fatores reguladores desta dinâmica. E para finalizar, fazemos uma comparação das taxas de foto-oxidação em ambientes tropicais e temperados, com base em uma revisão qualitativamente abrangente de ecossistemas aquáticos.

CARACTERÍSTICAS, CONCENTRAÇÃO E ORIGEM DO COD

O COD, normalmente definido, operacionalmente, como todo o carbono orgânico menor do que $0,2 \mu\text{m}$, representa uma mistura bastante heterogênea de moléculas orgânicas, variando desde pequenas e estruturalmente mais simples – como aminoácidos, açúcares e ácidos carboxílicos simples – até as maiores e mais complexas – como as substâncias húmicas (Thomas 1997). Estas últimas, são compostos quimicamente heterogêneos resultantes da decomposição parcial de vegetais, de alto peso molecular, compostas por muitos anéis aromáticos com grupamentos periféricos, e conferem coloração avermelhada à água (para revisão, ver McKnight & Aiken 1998). São extremamente importantes para o funcionamento dos ecossistemas aquáticos e representam a maior parte do COD, podendo chegar a cerca de 90% deste em alguns pântanos ou lagoas de águas escuras (Thurman 1985, Thomas 1997, Suhett *et al.* 2004).

Quanto à origem, o COD pode ser autóctone – produzido no próprio sistema aquático em questão – ou alóctone – produzido externamente. As principais fontes de COD autóctone são os produtores primários, tanto o fitoplâncton quanto as macrófitas aquáticas.

Em lagos profundos, o fitoplâncton é responsável pela maior parte da produção primária e excreção de COD autóctone para a água, enquanto que em lagos pequenos e rasos, que constituem a maior parte dos lagos do planeta, as macrófitas passam a ter maior importância (Wetzel 1992, Mann & Wetzel 1996, Reitner *et al.* 1999). Já o COD alóctone é produzido externamente, podendo ter origem terrestre ou em outro ecossistema aquático, sendo carregado pelo escoamento superficial ou lixiviação do solo, bem como através de tributários ou afloramentos de lençol freático, sendo constituído principalmente por substâncias húmicas (Biddanda & Cotner 2002, Farjalla *et al.* 2002, Porcal *et al.* 2004, Lennon & Pfaff 2005).

Estima-se que o COD nos ecossistemas aquáticos (tanto marinhos como de água doce) está em igual magnitude ao carbono na forma de CO₂ em toda a atmosfera (Farrington 1992). Sua concentração é extremamente variável, tanto espacial como temporalmente, mesmo dentro de um mesmo ecossistema aquático. A concentração do COD pode ser espacialmente heterogênea ao longo da coluna d'água ou horizontalmente, em função da proximidade de fontes de carbono, como tributários, margens com vegetação e outras características hidrológicas (Wetzel 1992, Tao 1998, Porcal *et al.* 2004). Bertilsson & Tranvik (2000), trabalhando em 38 lagos temperados de variadas características químicas e posição geográfica, encontraram concentrações de COD variando de cerca de 0,2 a 2,0 mM C, uma faixa de variação na qual se incluem os dados reportados pela maioria dos estudos na literatura (Granéli *et al.* 1996, Bertilsson & Tranvik 1998, Castillo 2000, Biddanda *et al.* 2001, Amado *et al.* 2003, Vähätalo *et al.* 2003). No caso de alguns sistemas pantanosos, lagoas localizadas em região de solo arenoso, ou ainda ambientes extremamente frios, as concentrações de COD atingem valores que estão entre os mais altos registrados na literatura (cerca de 14 mM C), como é o caso de algumas lagoas costeiras e afloramentos de lençol freático no Estado do Rio de Janeiro (Farjalla *et al.* 2002, Suhett *et al.* 2004).

Temporalmente, o COD também pode variar consideravelmente, tanto em função de aportes esporádicos como sazonais. Em escala sazonal, o regime de chuvas ou o pulso hidrológico podem ser responsáveis por aportes massivos de COD para rios

lagos, principalmente em ecossistemas tropicais. Em algumas lagoas costeiras húmicas do Rio de Janeiro, o início do período chuvoso provoca tipicamente a entrada de COD húmico, aumentando sua concentração e a coloração da água (Farjalla *et al.* 2002, Suhett *et al.* submetido). 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 (Castillo 2000, Amado *et al.* 2006, Farjalla *et al.* 2006, Suhett *et al.* submetido). Já em ecossistemas temperados, devidos às variações mais marcantes na temperatura ao longo do ano, os aportes sazonais são causados principalmente por escoamento da água de degelo da área circundante ou pela desestratificação dos lagos no inverno, trazendo o COD acumulado no hipolímnio para toda a coluna d'água (Lindell *et al.* 2000), embora em alguns casos a precipitação também contribua (Pace & Cole 2002, Hongve *et al.* 2004). Em alguns casos, a lixiviação de COD a partir de macrófitas que crescem entre a primavera e o verão também pode ter um papel bastante relevante (Reitner *et al.* 1997). A produção fitoplanctônica também pode variar sazonalmente devido à disponibilidade de luz e nutrientes, principalmente em ambientes temperados, causando variações consideráveis na concentração e qualidade do COD (Marshall & Peters 1989, Wetzel 2001, Minor *et al.* 2006).

O CONSUMO MICROBIANO DO COD E SUA IMPORTÂNCIA TRÓFICA

Durante muito tempo, considerou-se que o COD representava um montante de carbono orgânico 'perdido' para as cadeias alimentares aquáticas. Uma vez lixiviado ou excretado, só poderia retornar às cadeias tróficas após ser mineralizado por bactérias heterotróficas e reutilizado pelos produtores primários na forma de carbono inorgânico para a produção primária. Embora se pudesse presumir que as bactérias heterotróficas poderiam subsidiar energeticamente níveis tróficos superiores, através do uso do COD como substrato, pouco se sabia sobre a real capacidade das bactérias heterotróficas de recuperar o COD e se o bacterioplâncton era suficientemente abundante para sustentar os níveis tróficos superiores. Paerl (1978)

demonstrou experimentalmente que o bacterioplâncton poderia transformar em biomassa até cerca de 40% do COD consumido. Estudos posteriores, baseados em novas técnicas com radioisótopos e microscopia de epifluorescência, mostraram que o bacterioplâncton era muito mais abundante e produtivo do que se imaginava (Hobbie *et al.* 1977, Fuhrman & Azam 1982). Estes trabalhos levaram à concepção da chamada alça microbiana (do inglês, *microbial loop*, Azam *et al.* 1983), que seria a via paralela de reintrodução de COD na cadeia trófica, passando pelas bactérias, protozoários flagelados e ciliados e zooplâncton até chegar aos peixes.

Embora estudos recentes tenham mostrado uma predominância do metabolismo bacteriano em ambientes oligotróficos e ricos em COD (Biddanda *et al.* 2001, Cotner & Biddanda 2002), alguns autores apontam que a produtividade do bacterioplâncton é relativamente baixa, não sendo capaz de sustentar consideravelmente os níveis tróficos superiores (e.g. Stepanauskas *et al.* 2005). Segundo estes estudos, mesmo tendo capacidade de consumir uma quantidade considerável de COD, o bacterioplâncton tem uma baixa eficiência de crescimento (do inglês, *BGE*, *bacterial growth efficiency*), canalizando uma grande porção do COD consumido para a respiração, especialmente em sistemas oligotróficos (Del Giorgio & Cole 1998, Farjalla *et al.* 2002, Kritzberg *et al.* 2004). Ainda assim, Daniel *et al.* (2005) mostraram que o zooplâncton pôde ser sustentado pela produção secundária bacteriana em mesocosmos mantidos no escuro por mais de um ano, especialmente em um lago húmico oligotrófico, evidenciando que a alça microbiana pode ser realmente importante para a recuperação do COD em alguns ambientes.

Saunders (1976) formulou um modelo geral segundo o qual moléculas orgânicas pequenas são degradadas rapidamente, enquanto moléculas maiores levariam muito mais tempo. Esta generalização de biodisponibilidade inversamente proporcional ao peso molecular foi amplamente aceita por mais de uma década, quando alguns estudos mostraram exceções na natureza. Estudos realizados com COD isolado de ecossistemas aquáticos mostraram que as moléculas menores são em média mais antigas, representando uma fração do COD que resistiu à degradação ao longo do tempo, em contraste com as moléculas maiores,

que são em média de origem mais recente (Tranvik 1990, Amon & Benner 1996a). Embora vários compostos de baixo peso molecular sejam substratos bacterianos bastante lábeis – como aminoácidos e pequenos ácidos carboxílicos – e outros compostos de alto peso molecular – como substâncias húmicas – sejam reconhecidamente refratários ao crescimento bacteriano, o peso molecular por si só não parece um bom indicador da disponibilidade do COD total em ecossistemas naturais. Um novo modelo conceitual bastante interessante, o ‘contínuo tamanho-reatividade’ (do inglês, *Size-reactivity continuum*), foi proposto por Amon & Benner (1996a), mostrando que a reatividade biológica do COD está positivamente relacionada ao peso molecular, embora haja alguns compostos que fujam a essa relação média. Portanto, a biodisponibilidade do COD parece estar mais ligada à estrutura do que ao tamanho das moléculas.

Com relação às substâncias húmicas, é interessante ressaltar que, embora tenham sido historicamente consideradas muito pouco degradáveis devido às suas características químicas, sendo extremamente recalcitrantes no ambiente, estudos feitos nas últimas décadas mostraram que estas substâncias são usadas pelas bactérias como fonte consideráveis de carbono e energia, podendo sustentar cerca de 50 % do crescimento bacteriano em alguns ambientes (Moran & Hodson 1990, Tranvik 1990, McKnight & Aiken 1998).

FOTO-DEGRADAÇÃO DO COD

FOTO-OXIDAÇÃO COMPLETA DO COD: PRODUÇÃO FOTO-QUÍMICA DE CO₂

Diversos tipos de moléculas constituintes do COD possuem estruturas capazes de absorver energia luminosa (cromóforos). Quando absorve esta energia, a molécula passa por uma transição eletrônica, onde um elétron passa para um orbital de maior energia, sendo necessária alguma transformação para que a molécula volte a um estado de menor energia (para revisão, ver Miller 1998). Muitas vezes, estas transformações tornam a molécula quimicamente reativa, ou sensibilizada. Neste estado a molécula pode ser mineralizada (produzindo CO₂ ou CO) ou reagir com outras, mesmo aquelas que não têm capacidade de absorver a energia luminosa. Além disso, a interação

entre a luz solar e o COD também gera espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$). Entre os intermediários produzidos nestas reações, podemos destacar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Scully *et al.* 1995, White *et al.* 2003). As moléculas orgânicas sensibilizadas e estas espécies reativas de oxigênio atacam o COD de forma geral, provocando reações de oxidação parcial ou total destas moléculas (Moran & Zepp 1997, Molot *et al.* 2005).

A mineralização foto-química do COD a CO_2 é normalmente chamada foto-oxidação (Granéli *et al.* 1996, Amado *et al.* 2003), embora este termo possa também se referir de forma mais geral aos processos de oxidação parcial do COD. Aqui utilizaremos o termo foto-oxidação no sentido mais restrito de oxidação total do COD a CO_2 . Embora o mecanismo de oxidação da matéria orgânica seja completamente diferente da oxidação biológica realizada pelas bactérias, em termos da remineralização do carbono, a luz atua de forma análoga a esses microrganismos, liberando carbono inorgânico na forma de CO_2 . Uma vez dissolvido na água, CO_2 pode tanto ser reutilizado pelos produtores primários aquáticos como emitido para a atmosfera. Especialmente em corpos aquáticos de águas escuras, onde as concentrações de COD são altas e os produtores primários menos abundantes devido à limitação pela luz, começou-se a especular que este processo fosse bastante importante e com potencial para emitir quantidades expressivas de CO_2 para a atmosfera (Salonen & Vähätalo 1994). Por isso, desde a década de 1990, vários autores investigaram as taxas de foto-oxidação do COD em diversos ecossistemas aquáticos, com um claro enfoque em ecossistemas húmicos (De Haan 1993, Granéli *et al.* 1996, Granéli *et al.* 1998, Lindell *et al.* 2000, Jonsson *et al.* 2001, Suhett *et al.* 2004). Estudos com medições das taxas de foto-oxidação no mar ou outros ecossistemas de águas salobras e salgadas são raríssimos (e.g. Miller & Zepp 1995), devido a dificuldades metodológicas (ver seção “Metodologias para o estudo da foto-degradação do COD”).

Granéli *et al.* (1996), em um estudo com lagos de variável conteúdo húmico mostraram que a foto-oxidação do COD pode ser responsável, em grande parte, pela super-saturação de CO_2 comumente observada nestes lagos, podendo ser de magnitude semelhante à respiração e à produção fitoplanctônica.

Amado *et al.* (2006), trabalhando em um lago amazônico de águas claras, mostraram que a foto-oxidação, normalmente confinada aos primeiros metros da coluna d'água, pode ter a mesma magnitude da mineralização pelo bacterioplâncton em toda a coluna d'água. Jonsson *et al.* (2001), modelando os fluxos do carbono em um lago húmico estratificado na Suécia, estimaram que a foto-oxidação pode ser responsável por 10 % de toda a mineralização do carbono neste lago. Cálculos semelhantes feitos para a lagoa Comprida, uma lagoa costeira húmica do Rio de Janeiro, mostram que a contribuição da foto-oxidação para o fluxo total de CO_2 para a atmosfera pode ultrapassar os 10 % em alguns períodos do ano (Suhett *et al.* dados não publicados).

Com base nestes estudos, fica evidente que a foto-oxidação contribui de forma significativa para a mineralização total do COD nos ecossistemas aquáticos. Considerando-se que a maioria dos lagos do mundo são pequenos e rasos (Wetzel 1992), com a coluna d'água mais sujeita à constante mistura e a uma penetração proporcional da luz, pode-se considerar que a foto-oxidação tem grande contribuição para o ciclo do carbono em escala global.

O FOTO-BRANQUEAMENTO E SUAS CONSEQÜÊNCIAS PARA OS ORGANISMOS AQUÁTICOS

O COD é responsável por grande parte da atenuação da radiação sub-aquática, tendo inúmeras conseqüências para os organismos aquáticos (Morris *et al.* 1995). A atenuação da luz visível afeta principalmente a energia disponível para a produtividade primária aquática, podendo limitar este processo em alguns ecossistemas (Kostoglidis *et al.* 2005). A radiação UV, no entanto, tem efeitos negativos diretos bastante conhecidos sobre os organismos aquáticos, como danos ao DNA e demais estruturas, influenciando e até mesmo adaptações morfológicas e comportamentais dos organismos aquáticos (Herndl *et al.* 1993, Aas *et al.* 1996, Laurion *et al.* 2000, Sommaruga 2001, Tedetti & Sempéré 2006). Por se responsável pela rápida atenuação da radiação UV, limitando-a à parte mais superficial da coluna d'água, o COD protege os organismos aquáticos dos efeitos nocivos desta radiação. Em alguns lagos húmicos, a

atenuação pode ser tão intensa que limita a penetração da radiação UV aos primeiros centímetros da coluna d'água (Granéli *et al.* 1998). Portanto, quaisquer processos que alterem a capacidade do COD de atenuar a radiação UV podem aumentar a exposição dos organismos aquáticos aos danos causados por esta radiação.

O poder da luz solar de provocar o clareamento da água (foto-branqueamento, do inglês *photobleaching*) foi um fenômeno inicialmente demonstrado por cientistas interessados na aparência da água potável (e.g. Whipple 1914). Este fenômeno ocorre devido à existência de estruturas das moléculas orgânicas capazes de absorver a energia solar (cromóforos), as quais mudam de conformação ou são degradadas para estabilização energética da molécula (Strome & Miller 1978). Alguns estudos mostraram que, mesmo com atenuação da radiação ao longo da coluna d'água, o foto-branqueamento pode ser relevante para o ecossistema como um todo. Reche *et al.* (2000), modelando os efeitos do foto-branqueamento para a coluna d'água inteira, mostraram que a tanto a luz visível como a UV contribuem para a perda de coloração da água e que a importância deste processo para a coluna d'água como um todo diminui bastante com o aumento de profundidade. Resultados encontrados por Waiser & Robarts (2004) em áreas alagadas, ecossistemas bastante rasos (< 1 m), mostram que a baixa profundidade, associada à mistura da coluna d'água por ventos, potencializa o foto-branqueamento da água. Segundo estes autores, em ambientes com estas características, devido ao intenso foto-branqueamento, mesmo altas concentrações de COD não seria capazes de garantir proteção extensiva aos organismos aquáticos contra a radiação UV. Em um estudo recente em um lago húmico sueco, Anesio & Granéli (2003) mostraram que a acidificação também pode intensificar o foto-branqueamento, sugerindo que ações antrópicas que levem à acidificação dos corpos d'água podem aumentar a exposição dos organismos aquáticos aos danos causados pela radiação UV.

ALTERAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DO COD DEVIDO À FOTO-DEGRADAÇÃO: A INTERAÇÃO DA LUZ COM O BACTERIOPLÂNCTON E SEUS EFEITOS SOBRE

A CADEIA TRÓFICA

Na década de 1970, alguns estudos mostraram que o foto-branqueamento podia ser responsável por grande parte da perda de coloração da água em ambientes naturais e que estava relacionado ao consumo do COD pelas bactérias (Gjessing & Gjerdahl 1970, Strome & Miller 1978). No entanto, apenas na década de 1980 a ligação entre os processos foto-químicos e a disponibilidade biológica do COD foi mais bem detalhada (Geller 1986). Além da oxidação completa, como visto mais acima, o COD pode ser parcialmente oxidado, dando origem a uma ampla variedade de compostos de menor peso molecular, como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, dentre os quais se encontram muitos substratos lábeis para o bacterioplâncton (para revisão, ver Moran & Zepp 1997). Diversos estudos mostraram que estes substratos são gerados a partir de COD biologicamente refratário (predominantemente húmico) quando exposto à luz (Mopper *et al.* 1991, Wetzel *et al.* 1995, Bertilsson & Tranvik 1998). De forma geral, o consumo de COD pelas bactérias (medido através da respiração e produção secundária) é estimulado pela foto-degradação (Lindell *et al.* 1995, Amon & Benner 1996b, 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 direto a CO₂, a radiação solar pode estimular indiretamente a reciclagem do carbono ao disponibilizar para o bacterioplâncton o COD que antes se encontrava em forma biologicamente refratária e que tenderia a se acumular no ecossistema (Granéli *et al.* 1998). Portanto, muitas evidências indicam que uma relação de cooperação se estabelece entre a luz solar e o bacterioplâncton para o consumo do COD nos ecossistemas aquáticos (Amado *et al.* 2006).

Alguns estudos mostraram que embora o consumo de COD, como um todo, seja estimulado pela foto-degradação, os substratos formados estimulam mais a respiração do que a produção de biomassa pelas bactérias, reduzindo a eficiência de crescimento bacteriano (Smith & Benner 2005, Amado *et al.* 2006). Estes estudos sugerem que, embora o potencial de remoção do COD pelas bactérias seja aumentado pela foto-degradação, este processo teria pouco efeito sobre o fluxo do COD para níveis tróficos superiores através

da alça microbiana. No entanto, embora sejam ainda raros, alguns estudos que integram os efeitos da foto-degradação do COD ao longo da cadeia trófica mostram evidências de que este processo pode levar ao aumento, em número e biomassa, de protozoários bacterívoros e até mesmo do metazooplâncton em diferentes ambientes (De Lange *et al.* 2003, Daniel *et al.* 2006).

Além destes efeitos positivos, alguns efeitos negativos da radiação luminosa sobre o consumo biológico do COD também têm sido reportados. Mesmo com a foto-produção de compostos lábeis a partir da irradiação de COD húmico ou lixiviado de macrófitas aquáticas, a produção de H_2O_2 (tóxico para as bactérias) pode afetar negativamente o bacterioplâncton, embora este efeito tenda a ser transitório, devido à meia-vida relativamente baixa do H_2O_2 (Farjalla *et al.* 2001, Anesio *et al.* 2005). Alguns autores mostraram que a luz também oxida foto-produtos lábeis, como os ácidos carboxílicos, podendo, portanto, competir com o bacterioplâncton por estes compostos (Benner & Biddanda 1998, Bertilsson & Tranvik 1998, Obernosterer & Benner 2004).

Em alguns casos, dependendo da principal fonte de COD para o ambiente, a foto-degradação pode levar à diminuição da biodisponibilidade do COD. Naganuma *et al.* (1996) observaram uma redução do crescimento bacteriano em mais de 50 % após a irradiação do COD de origem algal com luz UV. Estes autores propõem que, enquanto o COD refratário se torna mais lábil pela exposição à luz, o contrário acontece com o COD lábil, o qual tende a se tornar refratário, mostrando que o papel da luz solar em controlar a interação entre o COD e bactérias poderia ser mais complicado do que se imaginava. Alguns estudos mostram que a redução de biodisponibilidade do COD é causada por algum tipo de interação com outras moléculas orgânicas, provavelmente através da complexação com outras moléculas, como as substâncias húmicas (Keil & Kirchman 1994, Tranvik & Kokalj 1998). Conforme mostrado por Kieber *et al.* (1997), até mesmo substâncias húmicas podem ser geradas por reações subseqüentes à foto-oxidação parcial de triglicerídios e ácidos graxos.

Diante desse panorama, vários estudos procuram comparar os efeitos da foto-degradação sobre a disponibilidade do COD de diferentes fontes.

Obernosterer *et al.* (2001) expuseram à luz solar o COD de diferentes regiões da coluna d'água do oceano, fracionado em diferentes classes de tamanho molecular, encontrando uma reversão da biodisponibilidade do COD: frações lábeis se tornaram refratárias e vice-versa. Tranvik & Bertilsson (2001), em estudo com 30 lagos temperados ao longo de um gradiente de trofia, mostraram que o estímulo ao crescimento bacteriano decresce ao longo do gradiente de aumento da clorofila e diminuição da coloração, passando a haver uma inibição do crescimento bacteriano nos lagos de menor conteúdo húmico e maior produtividade fitoplanctônica. Uma relação semelhante pode ser encontrada em um mesmo ecossistema devido à alternância sazonal de fontes de COD, conforme relatado por Amado *et al.* (2006) em um lago amazônico de águas claras. Nos períodos de enchente e águas altas, o COD é de origem basicamente alóctone, mais reativo à luz e sua biodisponibilidade é positivamente afetada pela luz solar. Em contraste, nos períodos de vazante e águas baixas, o COD é principalmente de origem autóctone (algal), e menos foto-reativo e seu consumo pelas bactérias não é afetado pela luz.

Portanto, o efeito líquido da foto-degradação sobre a disponibilidade do COD para o bacterioplâncton vai depender basicamente do balanço entre diferentes fontes de COD de cada ambiente. Em uma recente revisão sobre o assunto, Moran & Covert (2003) sintetizaram os resultados de estudos em ambientes de água doce e marinhos em um interessante modelo conceitual, apresentado aqui na Figura 1. De acordo com este modelo, o efeito líquido da foto-degradação sobre o consumo do COD varia de negativo a positivo ao longo de um gradiente crescente de contribuição alóctone para o COD total.

FOTO-DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS E COMPOSTOS TÓXICOS

A atividade industrial e petrolífera, bem como o uso intenso de herbicidas e medicamentos, têm causado a entrada de diversos poluentes orgânicos e demais compostos tóxicos nos ecossistemas aquáticos (Blough & Sulzberger 2003, Colombo *et al.* 2005). Devido aos efeitos nocivos destes compostos aos organismos aquáticos e à tendência de muitos a se acumularem ao longo da cadeia trófica, estudos recentes têm

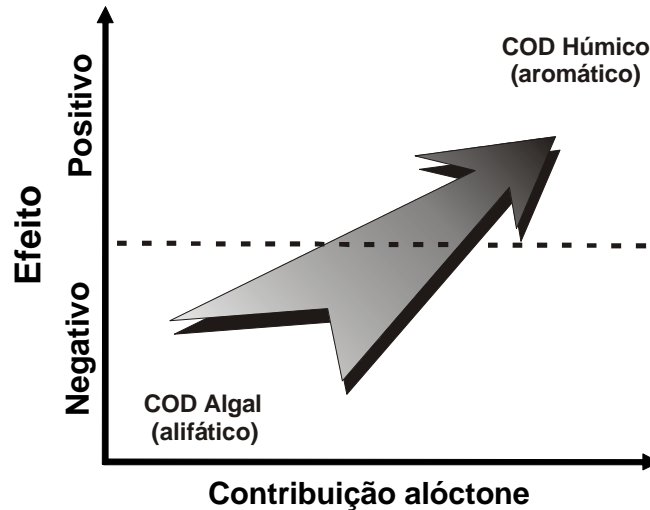


Figura 1. Alteração o consumo bacteriano devido à exposição do COD com diferentes graus de contribuição de fontes alóctones à luz. A seta indica um contínuo entre ecossistemas com predomínio de COD autóctone (geralmente derivado de fitoplâncton, compostos alifáticos) e ecossistemas com grande contribuição alóctone, representada, principalmente, por substâncias húmicas, com alto grau de aromaticidade. A linha tracejada indicada um efeito nulo sobre o consumo do COD. A figura indica que, ao longo do contínuo, os efeitos sobre o consumo bacteriano do COD variam de negativos a positivos conforme se passa de ecossistemas dominados por COD algal para aqueles dominados por COD húmico. Adaptada de Moran & Covert (2003).

buscado identificar processos responsáveis pela remoção destes compostos da água, como é caso da foto-degradação.

Experimentos com irradiação de petróleo ou seus derivados pela luz solar mostram que a luz solar pode causar redução de até 60 % em alguns destes compostos (Traulsen *et al.* 1999), e influencia positivamente a degradação do petróleo por bactérias (Maki *et al.* 2001). A foto-degradação de poluentes orgânicos aromáticos e de medicamentos em condições naturais também tem sido reportada (Vialaton & Richard 2002, Lam & Mabury 2005).

As microcistinas e outros compostos tóxicos produzidos por cianobactérias (genericamente chamados de cianotoxinas) também podem ser foto-degradados. As cianobactérias são tipicamente encontradas em corpos aquáticos eutrofizados e representam risco para a saúde humana devido ao potencial cancerígeno das microcistinas quando ingeridas com a água (Vieira *et al.* 2005). Welker & Steinberg (1999) mostraram que, em presença de substâncias húmicas, a luz solar degrada diferentes tipos de microcistinas. Embora estas substâncias não sejam capazes de absorver energia luminosa suficiente para reações foto-químicas, as substâncias húmicas em estado sensibilizado provocam sua degradação,

possivelmente pela ação de espécies reativas de oxigênio. Resultados semelhantes foram encontrados por (Bouillon *et al.* 2006), que demonstraram a foto-degradação do ácido domóico, uma toxina liberada por diatomáceas e algas vermelhas formadores de florações no mar. Portanto, a foto-degradação é uma possível via para a remoção de toxinas de origem algal dos ecossistemas aquáticos.

METODOLOGIAS PARA O ESTUDO DA FOTO-DEGRADAÇÃO DO COD

A etapa inicial dos experimentos com o COD é sua separação do carbono orgânico particulado, a qual é feita por filtração em aparatos com porosidade de 0,2 μm , os quais retêm materiais particulados, inclusive a maior parte das bactérias. Normalmente são usadas membranas de policarbonato (Lindell *et al.* 1995, Amado *et al.* 2006). Pode ser feita antes uma pré-filtragem da amostra em filtros de fibra de vidro com retenção de partículas maiores que 0,7 μm , vistos que estes filtros retêm partículas de argila, fitoplâncton, zooplâncton e demais materiais particulados, facilitando a posterior filtração em membrana (Granéli *et al.* 1998). Em muitos casos, dependendo dos objetivos do estudo e do refinamento necessário, não são usadas membranas

de 0,2 μm , mas de 0,45 μm ou mesmo apenas os filtros de 0,7 ou 1,2 μm , devido aos custos bem menor destes últimos (e.g. Castillo 2000, e.g. Carvalho *et al.* 2003, Guéguen *et al.* 2006). Para uma revisão da eficiência de diferentes filtros e membranas e recomendações práticas para seu uso, ver Karanfil *et al.* (2003). A concentração de COD é medida na maioria dos casos pelo método da combustão a alta temperatura com catalisação por platina, com detecção do CO_2 gerado por sensor infravermelho em analisadores de carbono total (Granéli *et al.* 1996). Pode ser utilizado também um método colorimétrico com oxidação prévia do COD por adição de persulfato e irradiação por UV, embora este não seja tão rápido e prático como o anterior (Schreurs 1978 *apud* De Haan 1993).

Em experimentos de foto-oxidação do COD, as amostras filtradas a 0,2 μm são expostas a fontes naturais ou artificiais de luz em frascos de vidro, quartzo ou demais recipientes transparentes (De Haan 1993, Granéli *et al.* 1996, Amado *et al.* 2006). Embora seja o ideal, em termos de realismo, trabalhar com a luz solar, o uso de fontes artificiais é mais prático por permitir que os experimentos sejam feitos em laboratório, mesmo em períodos do ano onde a disponibilidade de luz é muito baixa em algumas regiões temperadas. A radiação UV é reconhecidamente um fração importantíssima da luz solar para os processos foto-químicos (Wetzel *et al.* 1995, Reitner *et al.* 1997), por isso normalmente é dada preferência ao quartzo, devido à sua maior transparência à luz UV. Para se quantificar a quantidade de radiação incidente na amostras, bem como a penetração da luz na coluna d'água, podem ser usados diversos modelos de radiômetros com sensores para as faixas visível, UV-A e UV-B (Granéli *et al.* 1998, Vähätalo *et al.* 2003).

A foto-oxidação pode ser medida pelo decréscimo de COD (De Haan 1993), pelo aumento de carbono inorgânico dissolvido (CID, Amado *et al.* 2003) ou pelo consumo de O_2 (Amon & Benner 1996b). Estas medições de consumo ou produção são feitas pela diferença entre as concentrações destas formas químicas (1) antes e depois da exposição à luz em uma mesma amostra ou (2) depois da exposição entre amostras expostas à luz e amostras protegidas da luz por papel alumínio (tratamento controle). O consumo de COD e a produção de CID são facilmente medidos com um analisador de carbono total. O consumo de

O_2 pode ser medido por métodos titulométricos (Granéli & Granéli 1991) ou com eletrodos acoplados a um picoamperímetro (Amado *et al.* em preparação). Em ambientes com água alcalina, com muito carbonato ou bicarbonato (como o oceano ou lagoas de água salobra), a produção de CID é difícil de ser medida por ser muito pequena em relação à quantidade inicialmente presente, enquanto que a medição de consumo de COD apresenta problema semelhante em ambientes com altas concentrações de COD, como lagos húmicos (Granéli *et al.* 1996). Em ambientes com concentrações muito baixas de COD, o consumo deste pela foto-oxidação também pode ser difícil de medir por falta de sensibilidade do método. Por estes motivos, é extremamente difícil medir diretamente a foto-oxidação em estuários e nos oceanos, o que explica o total predomínio de estudos sobre a foto-oxidação em ecossistemas de água doce.

As taxas de foto-oxidação são geralmente expressas como produção de CID para uma determinada unidade de volume (litro ou metro cúbico) por hora, por dia ou pelo período de exposição à luz (Granéli *et al.* 1998, Lindell *et al.* 2000, Amado *et al.* 2003, Vähätalo *et al.* 2003). No entanto, alguns estudos apresentam taxas integradas para toda a coluna d'água, expressas em quantidade de CID produzido por dia por metro quadrado (e.g. Granéli *et al.* 1996, Jonsson *et al.* 2001, Amado *et al.* 2006). Para a integração pela profundidade, é necessário medir ou estimar as taxas de foto-oxidação desde a superfície até o fundo ou até uma profundidade onde se considere que não há radiação suficiente para causar foto-oxidação. Em alguns estudos os tubos são incubados em diversas profundidades (Granéli *et al.* 1996), enquanto em outros a foto-oxidação é medida apenas na superfície e estimada para outras profundidades considerando-se o perfil de atenuação da luz (Jonsson *et al.* 2001, Amado *et al.* 2006).

A foto-degradação do COD pode ser também medida em termos da formação de produtos de sua oxidação parcial, como os ácidos carboxílicos. Estes compostos podem ser detectados através de técnicas de cromatografia líquida de alto desempenho (pela sigla em inglês, HPLC) ou de eletroforese capilar (Wetzel *et al.* 1995, Bertilsson & Tranvik 1998). O foto-branqueamento também é utilizado como indicativo da foto-degradação do COD, sendo medido através da

perda de absorvência em um comprimento de onda escolhido (320, 350, 430, 440 nm, dentre outros) medida em espectrofotômetro (Reche *et al.* 2000, Amado *et al.* 2003, Waiser & Robarts 2004). Uma das conseqüências da perda da capacidade do COD de absorver a luz é a perda de fluorescência, a qual também indica a degradação do COD e pode ser medida através de um fluorímetro ou espectrofluorímetro (De Haan 1993, Granéli *et al.* 1996, Amado *et al.*, submetido).

Para testar os efeitos da foto-degradação sobre a biodisponibilidade do COD, podem ser utilizados experimentos com culturas bacterianas de diluição (do inglês, *batch cultures*) feitas com as amostras expostas e controle, para posterior comparação. Para isso, são inoculadas nas amostras, após a exposição, bactérias do próprio ambiente, geralmente numa proporção de 1:10 ou 1:20 do volume final (Lindell *et al.* 1995, Farjalla *et al.* 2001). Pode-se adicionar nitrogênio e fósforo para evitar que haja limitação por nutrientes e garantir que as diferenças na atividade bacteriana entre as amostras expostas à luz e o tratamento controle sejam devidas apenas a mudanças na qualidade do carbono. O crescimento bacteriano pode ser então acompanhado tanto em abundância como biomassa bacteriana por técnicas de microscopia ou citometria de fluxo (Lindell *et al.* 1995, Farjalla *et al.* 2001, Amado *et al.* 2006). O consumo total do COD pelas bactérias pode ser medido pela soma da produção (acúmulo de biomassa) e respiração bacterianas. A eficiência do crescimento bacteriano (BGE) pode ser calculada a partir da produção e respiração, oferecendo uma informação complementar ao consumo total (Amado *et al.* 2006).

FATORES REGULADORES DA FOTO-DEGRADAÇÃO DO COD

RADIAÇÃO INCIDENTE

Um requisito básico para que as reações foto-químicas ocorram é que o COD seja capaz de absorver a energia luminosa (Miller 1998). Portanto, uma vez que o COD tenha essa capacidade, a quantidade de energia luminosa incidente sobre o COD pode ser um fator determinante para as taxas de foto-oxidação (De Haan 1993, Farjalla *et al.* 2001). No entanto, nem todo o espectro da radiação incidente provoca efetivamente reações foto-químicas. Por isso, o mais adequado é

calcular a radiação efetivamente absorvida, principalmente quando se deseja normalizar taxas de foto-oxidação ou foto-produção de qualquer outro composto pela quantidade de radiação disponível para a reação. Este cálculo é feito levando em conta a absorção específica da luz pelo COD em diversos comprimentos de onda em toda a faixa da luz utilizada no experimento, bem como o formato dos tubos expostos à luz, considerando até mesmo o auto-sombreamento da amostra, isto é, a atenuação da luz ao longo do próprio caminho óptico do tubo (Bertilsson & Tranvik 2000). Portanto, não só a radiação incidente, mas também a coloração da amostra determinam a quantidade de radiação absorvida pela amostra e disponível para os processos foto-químicos.

A energia contida em um fóton é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda. Sendo assim, diferentes comprimentos de onda têm capacidade diferenciada de realizar reações foto-químicas. Com relação à luz solar, tanto a faixa visível (PAR, do inglês *Photosynthetically Active Radiation*, 400-700 nm) como ultravioleta A (UV-A, 320-400 nm) e B (UV-B, 280-320 nm) são capazes de desencadear reações foto-químicas. A UV-A e UV-B, por serem mais energéticas, são freqüentemente consideradas de maior importância para o processo de foto-degradação (Granéli *et al.* 1996, Lindell *et al.* 2000). No entanto em determinados ambientes de água escura, devido à alta atenuação da radiação UV na água, a PAR pode ser bastante efetiva foto-quimicamente (Granéli *et al.* 1998, Porcal *et al.* 2004).

CONCENTRAÇÃO DO COD

Como o COD é o substrato para a foto-produção de CO₂, é plausível que as taxas de foto-oxidação estejam relacionadas à disponibilidade de COD. Granéli *et al.* (1998) encontraram uma relação linear positiva entre a concentração de COD e a produção de COD em um estudo com diversos lagos húmicos ($r^2 = 0,86$), mesmo utilizando dados de lagos tropicais e temperados juntos. Alguns anos mais tarde, trabalhando com algumas lagoas costeiras húmicas incluídas no estudo acima, Suhett *et al.* (2004) também encontraram uma relação bastante forte entre COD e foto-oxidação ($r^2 = 0,99$). Resultados semelhantes também foram registrados para diferentes habitats de um rio húmico

temperado ($r^2 = 0,95$, Bertilsson *et al.* 1999). Para igarapés e lagos amazônicos de águas claras, Amado *et al.* (2003) também encontraram uma relação entre COD e foto-oxidação quando os dados de todos os estes ecossistemas foram considerados juntos ($r^2 = 0,70$), sendo a relação mais forte ainda quando apenas os igarapés foram considerados separadamente ($r^2 = 0,96$).

É interessante notar que a existência de uma relação linear implica em que a proporção do COD foto-oxidado é constante ao longo do gradiente de concentração de COD. Em outras palavras, a reatividade do COD à luz não muda substancialmente ao longo do gradiente de COD. Se este gradiente corresponder a diferentes ecossistemas aquáticos, significa que o COD destes ecossistemas difere basicamente em concentração, embora seja fundamentalmente igual em termos de foto-reatividade.

QUALIDADE E ESTADO DIAGENÉTICO DO COD

As características químicas do COD (sua qualidade) são o resultado da sua origem e do histórico de processos de degradação e transformação pela qual foi submetido (seu estado diagenético). Conforme apontado anteriormente, a coloração do COD pode ter grande influência sobre a foto-degradação, uma vez que determina a capacidade do COD de absorver a energia luminosa (Bertilsson & Tranvik 2000). Embora vários compostos orgânicos sejam capazes de absorver luz nos ecossistemas aquáticos, as substâncias húmicas são reconhecidamente as principais responsáveis pela sua atenuação na água (Lean 1998). Portanto, dependendo da principal fonte de COD para o ambiente, a capacidade de interagir com a radiação solar e, conseqüentemente o processo de foto-degradação, pode ser bastante influenciada. Anesio *et al.* (2000), em um experimento com lixiviados, observaram um aumento do consumo bacteriano do COD quando lixiviados de plantas terrestres foram expostos à foto-degradação, enquanto que o contrário foi observado para lixiviados de macrófitas aquáticas. A foto-produção de CO_2 também variou entre os lixiviados. Farjalla *et al.* (2001), encontraram resultados semelhantes, também trabalhando com lixiviados de duas macrófitas aquáticas.

O estado diagenético do COD está relacionado aos

processos de degradação tanto biológicos como foto-químicos. Em lagos temperados estratificados, bem como no oceano, o COD de camadas mais profundas, mais protegidas da radiação solar, é tipicamente mais suscetível à degradação pela luz solar (Benner & Biddanda 1998, Vähätalo *et al.* 2003, Amado *et al.* submetido). Amado *et al.* (2003) registraram taxas de foto-oxidação maiores em igarapés, localizados em áreas sombreadas dentro da floresta, do que em lagos e rios em áreas abertas na Amazônia, mesmo com as taxas normalizadas pela concentração de COD. Segundo os autores, o COD dos lagos e rios se torna menos reativo à luz devido ao maior grau de exposição, enquanto nos igarapés o COD é mais foto-reativo devido ao histórico de menor exposição à luz.

pH E DISPONIBILIDADE DE FERRO (Fe)

Uma das principais vias de foto-oxidação do COD é através da formação do radical hidroxil ($OH\bullet$), o qual é produzido através de reações foto-químicas que envolvem a oxidação e redução do Fe (Gao & Zepp 1998, White *et al.* 2003). A produção do radical OH se dá principalmente pela ação da radiação UV e é mais intensa em pH ácido (White *et al.* 2003).

Em seu estudo em 30 lagos de diferentes características químicas, Bertilsson & Tranvik (2000) mostraram que a foto-oxidação do carbono é negativamente relacionada ao pH e positivamente relacionada à concentração de Fe. Segundo estes autores, é possível que estes efeitos sejam decorrentes da influência do pH sobre a solubilidade do Fe. Além disso, os valores de pH costumam estar positivamente relacionados à contribuição de substâncias húmicas (mais reativas) para o COD em relação a substâncias derivadas de algas. Estes resultados estão em acordo com os resultados da manipulação experimental do pH e concentração de Fe previamente apresentados por Gao & Zepp (1998). Anesio & Graneli (2003) também encontraram um aumento na foto-reatividade do COD em um lago húmico devido à acidificação, o qual atribuíram a mudanças nas características de absorvidade do COD. Estes autores apontam que a acidificação de ecossistemas aquáticos por chuvas ácidas poderia ter, a longo prazo, efeitos da mesma magnitude que a diminuição da camada de ozônio sobre o ciclo do carbono nos ecossistemas aquáticos. Esse

efeito é possível porque o aumento da foto-reatividade devido à acidificação leva a uma maior foto-produção de CO₂ com a mesma quantidade de energia.

VARIAÇÃO SAZONAL DA FOTO-OXIDAÇÃO DO COD: EFEITOS DA MUDANÇA DE FOTO-REATIVIDADE

Conforme discutido anteriormente, a concentração e qualidade do COD podem apresentar variações sazonais nos ecossistemas aquáticos. Como estes fatores são potenciais reguladores das taxas de foto-oxidação do COD, é esperado que estas taxas variem sazonalmente nestes ambientes. No entanto, ainda são poucos os estudos que exploram a variação sazonal da foto-oxidação e suas causas.

Lindell *et al.* (2000) mostraram que em dois lagos de diferente teor húmico, a foto-oxidação do COD apresenta dois picos ao longo do ano: no início da primavera, devido à entrada de COD alóctone trazido pelo degelo, e no inverno, devido à mistura da coluna d'água, trazendo COD foto-reativo do hipolímnio. Mesmo quando normalizadas pela concentração de COD, as taxas de foto-oxidação seguiram o mesmo padrão, evidenciando uma mudança sazonal na foto-reatividade do carbono. Os autores argumentam que a contínua exposição do COD durante o verão faz com que o este fique progressivamente refratário à luz, até que haja um novo aporte de COD foto-reativo. Deve-se notar que as taxas de foto-oxidação medidas por estes autores são apenas potenciais, principalmente no inverno, quando a superfície dos lagos está congelada neste período, representando uma barreira para a luz solar. Outros estudos em ecossistemas temperados mostram variação sazonal nas taxas de foto-oxidação e reatividade do COD, embora não explorem muito estes resultados por terem um enfoque voltado para outros aspectos da foto-oxidação (Reitner *et al.* 1997, Vähätalo *et al.* 2003) Em ambos estudos as taxas de foto-oxidação são influenciadas por entradas sazonais de COD foto-reativo nesses ecossistemas aquáticos.

Na região tropical também foi registrada variação sazonal nas taxas de foto-oxidação. Amado *et al.* (2006) mostraram que em um lago amazônico de águas claras, as taxas de foto-oxidação chegam a ser uma ordem de magnitude maiores no período de águas altas

do que nas outras fases hidrológicas do ano. Esta variação é atribuída à entrada de COD foto-reativo com o aumento do nível d'água, quando o lago inunda a mata de igapó circundante. Ao longo do ano, além da degradação do COD alóctone pela ação conjunta da luz e das bactérias, a mudança para uma situação de predomínio de COD autóctone (fitoplanctônico), reduz a foto-reatividade do COD. Portanto, neste lago e, provavelmente, em muitos ecossistemas tropicais localizados em planícies de inundação, o pulso hidrológico pode ser um grande regulador sazonal da foto-oxidação.

Na lagoa Comprida, uma lagoa costeira húmica tropical, Suhett *et al.* (submetido) mostraram que o regime anual de chuvas é o principal regulador das taxas de foto-oxidação do COD. No início do período chuvoso, em torno do mês de outubro, a entrada de COD alóctone (húmico) provoca um pico nas taxas de foto-oxidação e foto-reatividade. Ao longo do ano, estes valores vão diminuindo devido à contínua degradação do COD pela luz, até o início da próxima estação chuvosa, quando novamente ocorre a entrada de COD alóctone foto-reativo. É interessante notar que, em contraste com os ecossistemas temperados, os ecossistemas tropicais estão submetidos a uma quantidade de radiação mais uniforme ao longo do ano, o que significa dizer que as variações sazonais nas taxas de foto-oxidação medidas não são apenas potenciais.

De forma geral, estes estudos mostram que as taxas de foto-oxidação podem variar bastante ao longo do ano em função da alteração da foto-reatividade do COD como um todo, devido ao aporte de COD com pouco ou nenhum grau de exposição prévia à luz. Essa alteração, muitas vezes é mais determinante do que a própria concentração de COD acima descrita. Dessa forma, em abordagens temporais a concentração não parece ser o fator mais determinante para a foto-oxidação. Embora o processo responsável pela entrada do COD foto-reativo (degelo, mistura da coluna d'água, pulso hidrológico ou precipitação) seja diferente entre os ecossistemas de diferentes latitudes, o padrão geral de variação sazonal é semelhante, podendo ter um ou dois picos anuais.

VARIABILIDADE EM ESCALA GLOBAL: FOTO-OXIDAÇÃO EM ECOSISTEMAS

TROPICAIS X TEMPERADOS

Com o objetivo de comparar as taxas de foto-oxidação do COD em ecossistemas tropicais e temperados, fizemos um levantamento de dados na literatura buscando abranger uma variedade maior possível de tipos de ambientes, englobando rios, lagoas e lagos tanto de águas claras como de águas escuras, tentando fazer uma análise representativa em escala global. Foram utilizados 6 estudos para ecossistemas tropicais (Amon & Benner 1996a, Granéli *et al.* 1998, Amado *et al.* 2003, Suhett *et al.* 2004, Amado *et al.* 2006, Suhett *et al.* submetido) e 5 estudos para ecossistemas temperados (Salonen & Vähätalo 1994, Granéli *et al.* 1996, Reitner *et al.* 1997, Granéli *et al.* 1998, Amado *et al.* submetido). Estes estudos foram escolhidos por terem utilizado exposição à luz solar ou fonte artificiais com intensidade semelhante, em experimentos com duração de um ou poucos dias. Vale ressaltar que os únicos estudos sobre foto-oxidação em ecossistemas tropicais encontrados na literatura concentraram-se no território brasileiro, mas como já foi apontado acima, foram amostrados ecossistemas de variados tipos, aumento a representatividade desta análise para ecossistemas tropicais em geral. Todos os dados referem-se a ecossistemas de água doce, devido aos problemas metodológicos para medidas de foto-oxidação em águas salobras e salgadas (ver seção “Metodologias para o estudo da foto-degradação do COD”).

Todas as taxas de foto-oxidação foram expressas em $\mu\text{M C d}^{-1}$. Quando as exposições foram feitas por

apenas 6 horas, como foi o caso da maioria dos dados para ecossistemas tropicais (e.g. Granéli *et al.* 1998, Amado *et al.* 2003), os valores de foto-oxidação apresentados foram considerados como o total para o dia inteiro, sendo, portanto, subestimados. Valores expressos em consumo de O_2 foram convertidos para carbono considerando uma relação molar 1:1 entre O_2 consumido e CO_2 produzido. Em alguns estudos, são apresentados vários valores para um mesmo ecossistema. Foi excluído um valor altamente discrepante ($415 \mu\text{M C d}^{-1}$), encontrado na lagoa Comprida (Suhett *et al.* submetido). As diferenças estatísticas foram comparadas com Teste *t* com correção de Welch (para variâncias diferentes), sendo os dados logaritmizados quando necessário. Foi adotado um nível de significância de 0,05.

As taxas de foto-oxidação apresentaram valor médio de $56,94 \mu\text{M C d}^{-1}$ para os ecossistemas tropicais, variando de $4,58$ à $191,50 \mu\text{M C d}^{-1}$, enquanto que os ecossistemas temperados apresentaram média de $15,51 \mu\text{M C d}^{-1}$, variando de $0,33$ a $45,60 \mu\text{M C d}^{-1}$ e foram significativamente diferentes entre estes ecossistemas ($P < 0,0001$, Figura 2a). Embora a maioria dos valores dos ecossistemas tropicais esteja dentro da faixa encontrada para os ecossistemas temperados, nos tropicais foram encontrados valores bastante altos (acima de $100 \mu\text{M C d}^{-1}$), deslocando a distribuição dos dados em relação aos temperados. Os valores mais altos foram encontrados em igarapés amazônicos e lagoas costeiras húmicas (Granéli *et al.* 1998, Amado *et al.* 2003, Suhett *et al.* 2004, Suhett *et al.* dados não publicados). A concentração de COD

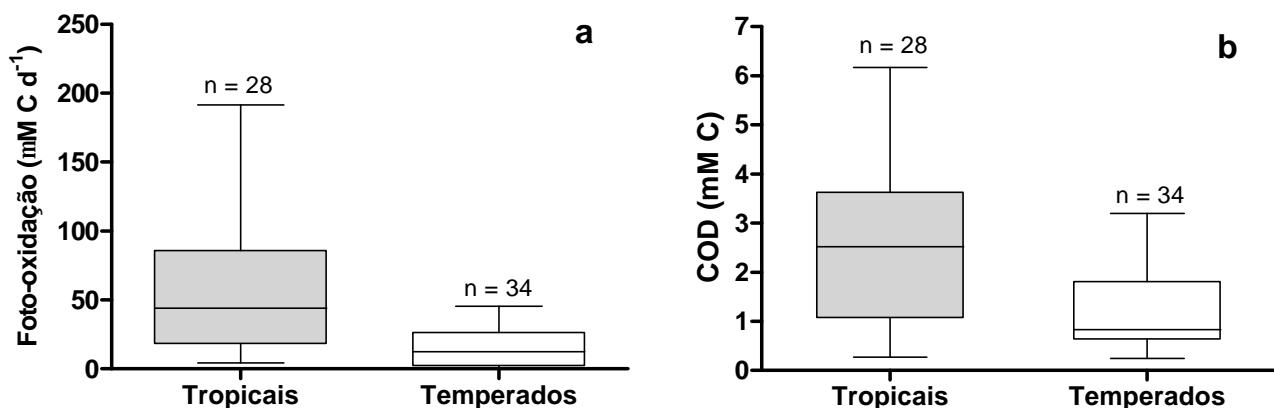


Figura 2. (a) Taxas de foto-oxidação ($\mu\text{M C d}^{-1}$) e (b) concentração do COD em ecossistemas aquáticos tropicais ($n = 28$) e temperados ($n = 34$). Tanto as taxas de foto-oxidação como as concentrações de COD são significativamente maiores nos ambientes tropicais (Teste *t*, $P < 0,0001$ e $P < 0,001$, respectivamente). Foram excluídos 3 pontos altamente discrepantes, 1 para os ecossistemas tropicais e 2 para os temperados.

também foi significativamente maior nos ecossistemas tropicais (média de 2,52 mM C) do que nos temperados (média 1,22 mM C; $P < 0,001$, Figura 2b), sugerindo que a maior disponibilidade de carbono para ser foto-oxidado pode ser responsável em grande parte pelas maiores taxas de foto-oxidação nos ecossistemas tropicais.

Reforçando esta idéia, foi encontrada uma relação linear positiva significativa entre o COD e as taxas de foto-oxidação ($P < 0,0001$, $r^2 = 0,42$, Figura 3a). Este resultado mostra que, mesmo juntando dados obtidos em diferentes épocas do ano em ecossistemas bastante distintos, localizados em diferentes latitudes, o COD explica cerca de 40 % da variabilidade das taxas de foto-oxidação. Esta relação continua existindo quando são considerados separadamente os ecossistemas tropicais ($P < 0,01$, $r^2 = 0,29$) e temperados ($P < 0,001$, $r^2 = 0,38$, Figura 3b).

Estes resultados mostram que, surpreendentemente, a concentração de COD é um importante determinante das taxas de foto-oxidação em amplas escalas espaciais, mesmo quando outros fatores que influenciam a foto-oxidação variam. A parte da variabilidade da foto-oxidação não explicada pelo COD em escala global (60 %), é devida a todos estes fatores em conjunto. A radiação certamente contribui em grande parte para estes resultados, pois além de ter pouca variação ao longo do ano na zona tropical, a incidência solar também é mais intensa. Dos demais fatores que influenciam a foto-oxidação, como qualidade e estado diagenético do COD, dentre outros discutidos acima, nenhum parece ter padrão específico de variação latitudinal. Granéli *et al.* (1998), por exemplo, mostraram que a foto-reatividade do COD não diferiu entre ecossistemas aquáticos suecos e brasileiros. No entanto, tanto em ecossistemas tropicais como temperados, foi encontrada variação sazonal da foto-reatividade do COD (Lindell *et al.* 2000, Suhett *et al.* submetido). Esta variação certamente é responsável por grande parte da variabilidade das taxas de foto-oxidação, pois mesmo quando ecossistemas de latitudes próximas são agrupados, o COD não aumenta seu poder de explicação (ver valores de r^2 na Figura 3b).

É provável, ainda, que a variação sazonal da foto-reatividade do COD e a radiação solar interajam para produzir taxas bastante altas de foto-oxidação nos

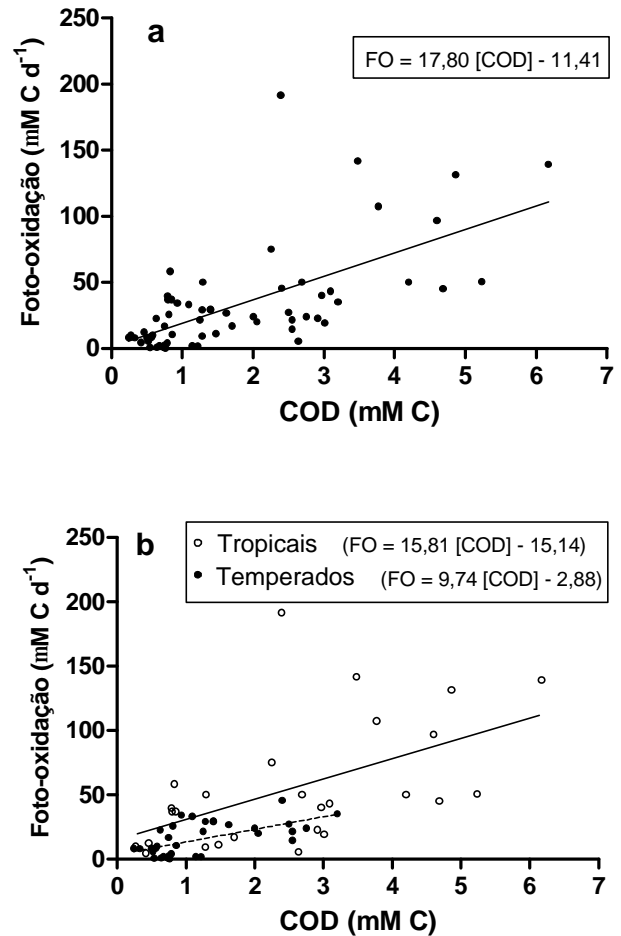


Figura 3. Relação entre a concentração de COD e as taxas de foto-oxidação para ecossistemas aquáticos de todo o mundo ($n = 62$) considerados juntos (a) ou separados em tropicais ($n = 28$, linha tracejada) e temperados ($n = 34$, linha contínua) (b). A relação é positiva, tanto quando todos os dados são considerados em conjunto ($P < 0,0001$, $r^2 = 0,42$), como quando são considerados separadamente os tropicais ($P < 0,01$, $r^2 = 0,29$) e temperados ($P < 0,001$, $r^2 = 0,38$). Nas equações, FO representa a foto-oxidação em $\mu\text{M C d}^{-1}$ e [COD] a concentração de COD em mM C. Foram excluídos 3 pontos altamente discrepantes, 1 para os ecossistemas tropicais e 2 para os temperados.

ambientes tropicais. Em lagos temperados, pode ocorrer da foto-reatividade do COD ser maior justamente no inverno, quando a radiação solar é pouco intensa e a superfície dos lagos está congelada (Lindell *et al.* 2000). Quando o lago descongela na primavera, a reatividade do COD é alta, mas a radiação não é tão intensa. Já no verão, a radiação é intensa, mas o COD tem menor foto-reatividade em função da degradação desde a primavera. Nos ecossistemas tropicais, por sua vez, a disponibilidade de luz é alta ao longo de

todo o ano. Portanto, qualquer entrada de COD fresco, altamente foto-reativo, para o ecossistema aquático levará a taxas altas de foto-oxidação por um efeito combinado com a alta incidência solar.

REFERÊNCIAS

- AAS, P.; LYONS, M.M.; PLEDGER, R.; MITCHELL, D.L. & JEFFREY, W.H. 1996. Inhibition of bacterial activities by solar radiation in nearshore waters and the Gulf of Mexico. *Aquatic Microbial Ecology*, 11:229-238.
- 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.
- AMON, R.M.W. & BENNER, R. 1996a. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 41:41-51.
- AMON, R.M.W. & BENNER, R. 1996b. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:1783-1792.
- ANESIO, A.M. & GRANÉLI, W. 2003. Increased photoreactivity of DOC by acidification: Implications for the carbon cycle in humic lakes. *Limnology and Oceanography*, 48:735-744.
- 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.
- ANESIO, A.M.; THEIL-NIELSEN, J. & GRANÉLI, W. 2000. Bacterial growth on photochemically transformed leachates from aquatic and terrestrial primary producers. *Microbial Ecology*, 40:200-208.
- AZAM, F.; FENCHEL, T.; FIELD, J.G.; GRAY, J.S.; MEYERREIL, L.A. & THINGSTAD, F. 1983. The Ecological Role of Water-Column Microbes in the Sea. *Marine Ecology-Progress Series*, 10:257-263.
- BENNER, R. & BIDDANDA, B. 1998. Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth. *Limnology and Oceanography*, 43:1373-1378.
- BERTILSSON, S.; CARLSSON, P. & GRANÉLI, 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.
- BERTILSSON, S.; STEPANAUSKAS, R.; CUADROS-HANSSON, R.; GRANÉLI, W.; WINKER, J. & TRANVIK, L. 1999. Photochemically induced changes in bioavailable carbon and nitrogen pools in a boreal watershed. *Aquatic Microbial Ecology*, 19:47-56.
- BERTILSSON, S. & TRANVIK, L.J. 1998. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton. *Limnology and Oceanography*, 43:885-895.
- BERTILSSON, S. & TRANVIK, L.J. 2000. Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes. *Limnology and Oceanography*, 45:753-762.
- BIDDANDA, B.; OGD AHL, M.L. & COTNER, J.B. 2001. Dominance of bacterial metabolism in oligotrophic relative to eutrophic waters. *Limnology and Oceanography*, 46:730-739.
- BIDDANDA, B.A. & COTNER, J.B. 2002. Love handles in aquatic ecosystems: The role of dissolved organic carbon drawdown, resuspended sediments, and terrigenous inputs in the carbon balance of Lake Michigan. *Ecosystems*, 5:431-445.
- BLOUGH, N.V. & SULZBERGER, B. 2003. Impact of photochemical processes in the hydrosphere - Preface. *Aquatic Sciences*, 65:317-319.
- BOUILLON, R.C.; KNIERIM, T.L.; KIEBER, R.J.; SKRABAL, S.A. & WRIGHT, J.L.C. 2006. Photodegradation of the algal toxin domoic acid in natural water matrices. *Limnology and Oceanography*, 51:321-330.
- CARVALHO, P.; THOMAZ, S.M. & BINI, L.M. 2003. Effects of water level, abiotic and biotic factors on bacterioplankton abundance in lagoons of a tropical floodplain (Parana River, Brazil). *Hydrobiologia*, 510:67-74.
- CASTILLO, M.M. 2000. Influence of hydrological seasonality on bacterioplankton in two neotropical floodplain lakes. *Hydrobiologia*, 437:57-69.
- COLOMBO, J.C.; BARREDA, A.; BILOS, C.; CAPPELLETTI, N.; DEMICHELIS, S.; LOMBARDI, P.; MIGOYA, M.C.; SKORUPKA, C. & SUAREZ, G. 2005. Oil spill in the Rio de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota. *Environmental Pollution*, 134:277-289.
- COTNER, J.B. & BIDDANDA, B.A. 2002. Small players, large role: Microbial influence on biogeochemical processes in pelagic aquatic ecosystems. *Ecosystems*, 5:105-121.

- DANIEL, C.; GRANÉLI, W.; KRITZBERG, E.S. & ANESIO, A.M. 2006. Stimulation of metazooplankton by photochemically modified dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 51:101-108.
- DANIEL, C.; GUTSEIT, K.; ANESIO, A.M. & GRANÉLI, W. 2005. Microbial food webs in the dark: independence of Lake Plankton from recent algal production. *Aquatic Microbial Ecology*, 38:113-123.
- DE HAAN, H. 1993. Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water. *Limnology and Oceanography*, 38:1072-1076.
- DE LANGE, H.J.; MORRIS, D.P. & WILLIAMSON, C.E. 2003. Solar ultraviolet photodegradation of DOC may stimulate freshwater food webs. *Journal of Plankton Research*, 25:111-117.
- DEL GIORGIO, P.A. & COLE, J.J. 1998. Bacterial growth efficiency in natural aquatic systems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29:503-541.
- FARJALLA, V.F.; ANESIO, A.M.; BERTILSSON, S. & GRANÉLI, W. 2001. Photochemical reactivity of aquatic macrophyte leachates: abiotic transformations and bacterial response. *Aquatic Microbial Ecology*, 24:187-195.
- 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*, 52:334-344.
- 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.
- FARRINGTON, J. 1992. Overview and key recommendations - Marine Organic Geochemistry Workshop, January 1990. *Marine Chemistry*, 39:5-9.
- FUHRMAN, J.A. & AZAM, F. 1982. Thymidine Incorporation as a Measure of Heterotrophic Bacterioplankton Production in Marine Surface Waters - Evaluation and Field Results. *Marine Biology*, 66:109-120.
- GAO, H.Z. & ZEPP, R.G. 1998. Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. *Environmental Science & Technology*, 32:2940-2946.
- GELLER, A. 1986. Comparison of mechanisms enhancing biodegradability of refractory lake water constituents. *Limnology and Oceanography*, 31:755-764.
- GJESSING, E.T. & GJERDAHL, T. 1970. Influence of ultraviolet radiation on aquatic humus. *Vaten*, 26:144-145.
- GRANÉLI, W. & GRANÉLI, E. 1991. Automatic Potentiometric Determination of Dissolved-Oxygen. *Marine Biology*, 108:341-348.
- GRANÉLI, W.; LINDELL, M.; FARIA, B.M. & ESTEVES, F.A. 1998. Photoproduction of dissolved inorganic carbon in temperate and tropical lakes - dependence on wavelength band and dissolved organic carbon concentration. *Biogeochemistry*, 43:175-195.
- GRANÉLI, W.; LINDELL, M. & TRANVIK, L. 1996. Photo-oxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content. *Limnology and Oceanography*, 41:698-706.
- GUÉGUEN, C.; GUO, L.D.; WANG, D.; TANAKA, N. & HUNG, C.C. 2006. Chemical characteristics and origin of dissolved organic matter in the Yukon River. *Biogeochemistry*, 77:139-155.
- HERNDL, G.J.; MULLERNIKLAS, G. & FRICK, J. 1993. Major Role of Ultraviolet-B in Controlling Bacterioplankton Growth in the Surface-Layer of the Ocean. *Nature*, 361:717-719.
- HOBBIE, J.E.; DALEY, R.J. & JASPER, S. 1977. Use of Nuclepore Filters for Counting Bacteria by Fluorescence Microscopy. *Applied and Environmental Microbiology*, 33:1225-1228.
- HONGVE, D.; RIISE, G. & KRISTIANSEN, J.F. 2004. Increased colour and organic acid concentrations in Norwegian forest lakes and drinking water - a result of increased precipitation? *Aquatic Sciences*, 66:231-238.
- JEFFREY, W.H.; PLEDGER, R.J.; AAS, P.; HAGER, S.; COFFIN, R.B.; VONHAVEN, R. & MITCHELL, D.L. 1996. Diel and depth profiles of DNA photodamage in bacterioplankton exposed to ambient solar ultraviolet radiation. *Marine Ecology-Progress Series*, 137:283-291.
- JONSSON, A.; MEILI, M.; BERGSTROM, A.K. & JANSSON, M. 2001. Whole-lake mineralization of allochthonous and autochthonous organic carbon in a large humic lake (Örträsket, N. Sweden). *Limnology and Oceanography*, 46:1691-1700.
- KARANFIL, T.; ERDOGAN, I. & SCHLAUTMAN, M.A. 2003. Selecting filter membranes for measuring DOC and UV254. *Journal American Water Works Association*, 95:86-100.
- KEIL, R.G. & KIRCHMAN, D.L. 1994. Abiotic Transformation of Labile Protein to Refractory Protein in Sea-Water. *Marine Chemistry*, 45:187-196.
- KIEBER, R.J.; HYDRO, L.H. & SEATON, P.J. 1997. Photooxidation of triglycerides and fatty acids in seawater: Implication toward the formation of marine humic substances. *Limnology and Oceanography*, 42:1454-1462.
- KOSTOGLIDIS, A.; PATTIARATCHI, C.B. & HAMILTON, D.P. 2005. CDOM and its contribution to the underwater

- light climate of a shallow, microtidal estuary in south-western Australia. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 63:469-477.
- KRITZBERG, E.S.; COLE, J.J.; PACE, M.L.; GRANÉLI, W. & BADE, D.L. 2004. Autochthonous versus allochthonous carbon sources of bacteria: Results from whole-lake C-13 addition experiments. *Limnology and Oceanography*, 49:588-596.
- LAM, M.W. & MABURY, S.A. 2005. Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquatic Sciences*, 67:177-188.
- LAURION, I.; VENTURA, M.; CATALAN, J.; PSENNER, R. & SOMMARUGA, R. 2000. Attenuation of ultraviolet radiation in mountain lakes: Factors controlling the among- and within-lake variability. *Limnology and Oceanography*, 45:1274-1288.
- LEAN, D. 1998. Attenuation of solar radiation in humic waters. In *Ecological Studies: Aquatic humic substances*, vol. 133. ed. Hessen, D. O. & Tranvik, L. J., pp. 109-123. Springer-Verlag, Berlin.
- LENNON, J.T. & PFAFF, L.E. 2005. Source and supply of terrestrial organic matter affects aquatic microbial metabolism. *Aquatic Microbial Ecology*, 39:107-119.
- LINDELL, M.J.; GRANÉLI, W. & BERTILSSON, S. 2000. Seasonal photoreactivity of dissolved organic matter from lakes with contrasting humic content. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57:875-885.
- LINDELL, M.J.; GRANÉLI, W. & TRANVIK, L.J. 1995. Enhanced bacterial-growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 40:195-199.
- Maki, H.; Sasaki, T. & Harayama, S. 2001. Photo-oxidation of biodegraded crude oil and toxicity of the photo-oxidized products. *Chemosphere*, 44:1145-1151.
- MANN, C.J. & WETZEL, R.G. 1996. Loading and utilization of dissolved organic carbon from emergent macrophytes. *Aquatic Botany*, 53:61-72.
- MARSHALL, C.T. & PETERS, R.H. 1989. General Patterns in the Seasonal Development of Chlorophyll-a for Temperate Lakes. *Limnology and Oceanography*, 34:856-867.
- 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.
- MCKNIGHT, D.M. & AIKEN, G.R. 1998. Sources and age of aquatic humus. In *Ecological Studies: Aquatic humic substances*, vol. 133. ed. Hessen, D. O. & Tranvik, L. J., pp. 9-39. Springer-Verlag, Berlin.
- MILLER, W.L. 1998. Effects of UV radiation on aquatic humus: photochemical principles and experimental considerations. In *Ecological Studies: Aquatic humic substances*, vol. 133. ed. Hessen, D. O. & Tranvik, L. J., pp. 125-143. Springer-Verlag, Berlin.
- 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.
- MILLER, W.L. & ZEPP, R.G. 1995. Photochemical Production of Dissolved Inorganic Carbon from Terrestrial Organic-Matter - Significance to the Oceanic Organic-Carbon Cycle. *Geophysical Research Letters*, 22:417-420.
- MINOR, E.C.; SIMJOUW, J.P. & MULHOLLAND, M.R. 2006. Seasonal variations in dissolved organic carbon concentrations and characteristics in a shallow coastal bay. *Marine Chemistry*, 101:166-179.
- MOLOT, L.A.; HUDSON, J.J.; DILLON, P.J. & MILLER, S.A. 2005. Effect of pH on photo-oxidation of dissolved organic carbon by hydroxyl radicals in a coloured, softwater stream. *Aquatic Sciences*, 67:189-195.
- MOPPER, K.; ZHOU, X.L.; KIEBER, R.J.; KIEBER, D.J.; SIKORSKI, R.J. & JONES, R.D. 1991. Photochemical Degradation of Dissolved Organic-Carbon and Its Impact on the Oceanic Carbon-Cycle. *Nature*, 353:60-62.
- MORAN, M.A. & COVERT, J.S. 2003. Photochemically mediated linkages between dissolved organic matter and bacterioplankton. In *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. ed. Findlay, S. E. G. & Sinsabaugh, R. L., pp. 243-262. Elsevier Science, Burlington, MA.
- MORAN, M.A. & HODSON, R.E. 1990. Bacterial Production on Humic and Nonhumic Components of Dissolved Organic-Carbon. *Limnology and Oceanography*, 35:1744-1756.
- MORAN, M.A. & ZEPP, R.G. 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 42:1307-1316.
- MORRIS, D.P.; ZAGARESE, H.; WILLIAMSON, C.E.; BALSEIRO, E.G.; HARGREAVES, B.R.; MODENUTTI, B.; MOELLER, R. & QUEIMALINOS, C. 1995. The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 40:1381-1391.
- NAGANUMA, T.; KONISHI, S.; INOUE, T.; NAKANE, T. & SUKIZAKI, S. 1996. Photodegradation or photoalteration? Microbial assay of the effect of UV-B on dissolved organic matter - Comment. *Marine Ecology-Progress Series*, 135:309-

- 310.
- OBERNOSTERER, I. & BENNER, R. 2004. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 49:117-124.
- OBERNOSTERER, I.; SEMPÉRÉ, R. & HERNDL, G.J. 2001. Ultraviolet radiation induces reversal of the bioavailability of DOM to marine bacterioplankton. *Aquatic Microbial Ecology*, 24:61-68.
- PACE, M.L. & COLE, J.J. 2002. Synchronous variation of dissolved organic carbon and color in lakes. *Limnology and Oceanography*, 47:333-342.
- PAERL, H.W. 1978. Microbial Organic-Carbon Recovery in Aquatic Ecosystems. *Limnology and Oceanography*, 23:927-935.
- PORCAL, P.; HEJZLAR, J. & KOPÁČEK, J. 2004. Seasonal and photochemical changes of DOM in an acidified forest lake and its tributaries. *Aquatic Sciences*, 66:211-222.
- RECHE, I.; PACE, M.L. & COLE, J.J. 2000. Modeled effects of dissolved organic carbon and solar spectra on photobleaching in lake ecosystems. *Ecosystems*, 3:419-432.
- REITNER, B.; HERNDL, G.J. & HERZIG, A. 1997. Role of ultraviolet-B radiation on photochemical and microbial oxygen consumption in a humic-rich shallow lake. *Limnology and Oceanography*, 42:950-960.
- REITNER, B.; HERZIG, A. & HERNDL, G.J. 1999. Dynamics in bacterioplankton production in a shallow, temperate lake (Lake Neusiedl, Austria): evidence for dependence on macrophyte production rather than on phytoplankton. *Aquatic Microbial Ecology*, 19:245-254.
- SALONEN, K. & VÄHÄTALO, A. 1994. Photochemical Mineralization of Dissolved Organic-Matter in Lake Skjervatjern. *Environment International*, 20:307-312.
- SAUNDERS, G. 1976. Decomposition in freshwater. In *The role of terrestrial and aquatic organisms in decomposition processes*. ed. Anderson, J. & Macfadyen, A., pp. 341-374. Blackwell.
- SCULLY, N.M.; LEAN, D.R.S.; MCQUEEN, D.J. & COOPER, W.J. 1995. Photochemical formation of hydrogen peroxide in lakes: Effects of dissolved organic carbon and ultraviolet radiation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 52:2675-2681.
- SHORT, F.T. & NECKLES, H.A. 1999. The effects of global climate change on seagrasses. *Aquatic Botany*, 63:169-196.
- 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.
- SOMMARUGA, R. 2001. The role of solar UV radiation in the ecology of alpine lakes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 62:35-42.
- STEPANAUSKAS, R.; MORAN, M.A.; BERGAMASCH, B.A. & HOLLIBAUGH, J.T. 2005. Sources, bioavailability, and photoreactivity of dissolved organic carbon in the Sacramento-San Joaquin River Delta. *Biogeochemistry*, 74:131-149.
- STOLARSKI, R.; BOJKOV, R.; BISHOP, L.; ZEREFOS, C.; STAEHELIN, J. & ZAWODNY, J. 1992. Measured Trends in Stratospheric Ozone. *Science*, 256:342-349.
- STROME, D.J. & MILLER, M.C. 1978. Photolytic changes in dissolved humic substances. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 20:1248-1254.
- SUHETT, A.L.; MACCORD, F.; AMADO, A.M.; FARJALLA, V.F. & ESTEVES, F.A. 2004. Photodegradation of dissolved organic carbon in humic coastal lagoons (Rio de Janeiro, Brazil). In *Proceedings of the XII Meeting of the International Humic Substances Society*. ed. Martin-Neto, L., Milori, D. M. B. P. & Silva, W. T. L., pp. 61-63. Embrapa, São Pedro, SP, Brazil.
- TAO, S. 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China. *Water Research*, 32:2205-2210.
- TEDETTI, M. & SEMPÉRÉ, R. 2006. Penetration of ultraviolet radiation in the marine environment. A review. *Photochemistry and Photobiology*, 82:389-397.
- THOMAS, J.D. 1997. The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. *Freshwater Biology*, 38:1-36.
- THURMAN, E.M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhof/Junk, Boston.
- TRANVIK, L. & KOKALJ, S. 1998. Decreased biodegradability of algal DOC due to interactive effects of UV radiation and humic matter. *Aquatic Microbial Ecology*, 14:301-307.
- TRANVIK, L.J. 1990. Bacterioplankton Growth on Fractions of Dissolved Organic-Carbon of Different Molecular-Weights from Humic and Clear Waters. *Applied and Environmental Microbiology*, 56:1672-1677.
- TRANVIK, L.J. & BERTILSSON, S. 2001. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth. *Ecology Letters*, 4:458-463.
- TRAULSEN, F.; ANDERSSON, J.T. & EHRHARDT, M.G. 1999. Acidic and non-acidic products from the photo-oxidation of the crude oil component dibenzothiophene dissolved in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 392:19-28.
- VÄHÄTALO, A.V.; SALONEN, K.; MUNSTER, U.; JARVINEN, M. & WETZEL, R.G. 2003. Photochemical

- transformation of allochthonous organic matter provides bioavailable nutrients in a humic lake. *Archiv für Hydrobiologie*, 156:287-314.
- VIALATON, D. & RICHARD, C. 2002. Phototransformation of aromatic pollutants in solar light: Photolysis versus photosensitized reactions under natural water conditions. *Aquatic Sciences*, 64:207-215.
- VIEIRA, J.M.D.; AZEVEDO, M.T.D.; AZEVEDO, S.; HONDA, R.Y. & CORREA, B. 2005. Toxic cyanobacteria and microcystin concentrations in a public water supply reservoir in the Brazilian Amazonia region. *Toxicon*, 45:901-909.
- VITOUSEK, P.M.; MOONEY, H.A.; LUBCHENCO, J. & MELILLO, J.M. 1997. Human domination of Earth's ecosystems. *Science*, 277:494-499.
- WAISER, M.J. & ROBARTS, R.D. 2004. Photodegradation of DOC in a shallow prairie wetland: evidence from seasonal changes in DOC optical properties and chemical characteristics. *Biogeochemistry*, 69:263-284.
- WELKER, M. & STEINBERG, C. 1999. Indirect photolysis of cyanotoxins: One possible mechanism for their low persistence. *Water Research*, 33:1159-1164.
- WETZEL, R.G. 1992. Gradient-Dominated Ecosystems - Sources and Regulatory Functions of Dissolved Organic-Matter in Fresh-Water Ecosystems. *Hydrobiologia*, 229:181-198.
- WETZEL, R.G. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*. Academic Press, California.
- 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*, 40:1369-1380.
- WHIPPLE, G.C. 1914. *The microscopy of drinking water*. Wiley.
- WHITE, E.M.; VAUGHAN, P.P. & ZEPP, R.G. 2003. Role of the photo-Fenton reaction in the production of hydroxyl radicals and photobleaching of colored dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. *Aquatic Sciences*, 65:402-414.

Submetido em 22/09/2006
Aceito em 22/12/2006