

# CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA DA PLANÍCIE DE INUNDAÇÃO DO ALTO RIO PARANÁ

Júlio César Rodrigues de Azevedo<sup>1,4\*</sup>, Mariana Carolina Teixeira<sup>1</sup>, Anderson Medeiros dos Santos<sup>1,2</sup>, Josimeire Aparecida Leandrini<sup>1,3</sup> & Thomaz Aurélio Pagioro<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais, Universidade Estadual de Maringá (UEM). Av. Colombo, 5.790, Jd. Universitário, CEP 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

<sup>2</sup> Laboratório de Ecologia, Universidade Estadual de Montes Claros. Campus Darcy Ribeiro, Vila Mauricéia, Caixa-Postal 126, CEP 39401-089, Montes Claros, MG, Brasil.

<sup>3</sup> Centro de Ciências Biológicas, Universidade Estadual de Londrina (UEL). Rodovia Celso Garcia Cid, Pr 445, Km 380, CEP 86010-580, Campus Londrina, PR, Brasil.

<sup>4</sup> Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Av. Sete de Setembro, 3165, CEP 80230.901, Curitiba, Paraná, Brasil.

\*E-mail: jcrazevedo@utfpr.edu.br

## RESUMO

Foram empregadas técnicas de espectroscopia de fluorescência e UV-VIS para investigar a principal fonte de matéria orgânica dissolvida (MOD) em diferentes ambientes da planície de inundação do alto rio Paraná. As relações de absorvância/carbono orgânico dissolvido (A/COD), intensidade de fluorescência/carbono orgânico dissolvido (IF/COD), as intensidades de fluorescência emitidas (FR) e o comprimento de onda de máxima intensidade (PW) foram utilizadas para distinguir a principal fonte da MOD. Os valores de FR, PW e  $A_{285}/COD$  indicam que a predominância da fonte está relacionada com a influência do rio principal. Os espectros das amostras de água dos rios Baía, Ivinheima, lagoa dos Patos e lagoa Carão foram semelhantes aos do ácido fúlvico extraído do solo do entorno desses ambientes, indicando que a principal fonte de MO é pedogênica. Já nos ambientes com influência do rio Paraná, ocorre a predominância de MO autóctone.

**Palavras-chave:** Fluorescência, UV-VIS, matéria orgânica dissolvida, planície de inundação.

## ABSTRACT

**SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN THE UPPER PARANÁ RIVER FLOODPLAIN.** In the present study fluorescence and UV-VIS techniques were employed to determine the main source of dissolved organic matter (DOM) in different environments of the Upper Paraná River floodplain. The following relationships were analyzed: absorbance/dissolved organic carbon (A/DOC), fluorescence intensity/dissolved organic carbon (FI/DOC), fluorescence ratio (FR), and peak wavelength with the highest intensity (PW). The obtained FR, PW and  $A_{285}/DOC$  values indicate that most DOM comes from the main river. The obtained spectra of water samples from the different analyzed sites were similar to that of fulvic acid (FA) extracted from soil from the surroundings of these same areas, thus indicating the source of DOM is chiefly pedogenic. Regarding environments influenced by the Paraná River, most DOM proved to be autochthonous.

**Keywords:** Fluorescence, UV-VIS, organic matter, floodplain.

## INTRODUÇÃO

A quantidade e a origem da matéria orgânica (MO) nos ambientes aquáticos podem estar entre os principais fatores determinantes do funcionamento biótico destes ecossistemas (McDonald *et al.* 2004), sendo sua fração dissolvida, até 90% do total em lagos (Thurman 1985), a mais importante nos fluxos de energia (McDonald *et al.* 2004).

A MO é amplamente distribuída no solo, nos sedimentos e nas águas naturais, e é formada por uma mistura de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos, estruturas e funções. Os carboidratos, aminoácidos, peptídeos, proteínas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos formam a fração (20 a 30%) mais simples da MO (Thurman 1985, Buffle 1987, Thomas 1997), enquanto as substâncias húmicas, compostas por ácidos húmicos, fúlvicos e humina, repre-

sentam a fração mais complexa do material orgânico (Thurman 1985, Mobed *et al.* 1996, Thomas 1997, Steinberg 2003).

Nos ambientes aquáticos a quantidade e qualidade do carbono orgânico dissolvido (COD) variam muito em função da sua origem. Quando é formado a partir de processos internos dos corpos de água, como a produção fitoplanctônica e de macrófitas aquáticas, é chamado de autóctone, enquanto o COD provindo de aportes externos é dito alóctone. Sendo assim, qualquer fator que tenha efeito na origem do COD, como a hidrologia, vegetação e tipo de solo (Aiken & Cotsaris 1995, Westerhoff & Anning 2000), ou produtividade primária (Wetzel 1992), afeta tanto a quantidade da matéria orgânica dissolvida (MOD), quanto sua natureza química. Além da origem, há processos que modificam as propriedades do COD, como as transformações do carbono pela atividade biológica e/ou fotoquímica (Lindell *et al.* 1995, Wetzel *et al.* 1995, Amon & Benner 1996, Bertilsson & Tranvik 1998, Anesio *et al.* 2005, Amado *et al.* 2006), o transporte de matéria orgânica particulada e dissolvida para o sedimento e sua remobilização (Aiken & Cotsaris 1995, Frimmel 1998, Westerhoff & Anning 2000, Chen *et al.* 2002), e ainda as modificações causadas por processos limnológicos básicos como estratificação térmica e hipoxia (Thurman 1985). No geral, esses processos afetam o COD, e o ecossistema como um todo, de maneiras distintas, que dependem da sua intensidade e tempo de duração (Zumstein & Buffle 1989, Jones 1992, Rosa *et al.* 2000, Sargentini *et al.* 2001).

Vários modelos ecológicos tentam relacionar a fonte de MOD com a dinâmica do COD nos ecossistemas aquáticos (*River Continuum Concept*, *Serial Discontinuity Concept*, *Flood Pulse Concept* (FPC) e *Riverine Productivity Concept* (RPC)) (McDonald *et al.* 2004). Entre eles, McDonald *et al.* (2004) destacam o *RPC*, que considera a produção autóctone de COD e os aportes diretos da zona ripária como a principal fonte de carbono para as cadeias tróficas, em detrimento do carbono vindo do próprio rio (Thorp & Delong 1994 *apud* McDonald *et al.* 2004). No entanto, em sistemas rio-planície de inundação o modelo que prevalece é o *FPC* (*ex.* Farjalla *et al.* 2006, Thomaz *et al.* 2007) que coloca o pulso hidrológico como o principal fator determinante dos componentes bióticos e abióticos do sistema (Junk *et al.* 1989, Neiff 1990).

De acordo com Thomaz *et al.* (2007), o principal fator atuando nos sistemas rio-planície de inundação durante as enchentes é o aumento da conectividade entre os ambientes da planície, que promove a troca de material biológico, físico e químico. Dessa forma, há troca de matéria orgânica particulada e dissolvida, material em suspensão, nutrientes, detritos e biomassa (McDonald *et al.* 2004). Na seca, predomina a influência de agentes locais, que atuam de forma distinta em cada ambiente da planície, como a entrada de tributários e ressuspensão de sedimento (Thomaz *et al.* 2007).

Tendo em vista o vasto conjunto de fatores que exercem influência sobre o COD e o quão complexo e variável pode ser sua composição, sua caracterização qualitativa se torna uma informação importante para o entendimento de sua dinâmica. Uma das abordagens para a determinação da qualidade do COD é a medição direta de algumas de suas propriedades químicas (McDonald *et al.* 2004), e vários pesquisadores utilizam conjuntos de características espectroscópicas do COD para estimar sua composição funcional aproximada, biodisponibilidade, suscetibilidade a reações fotoquímicas e sua fonte (Korshin *et al.* 1996, Calace 1998, Fuentes 2006, Oliveira 2006, Fong & Muertecza 2007).

Uma das características do COD que permite identificar sua fonte é seu grau de humificação. Isso é possível porque os processos de formação das substâncias húmicas (SH) são diferentes nos meios terrestres e aquáticos. Nos solos, há pelo menos quatro rotas de formação de substâncias húmicas e duas delas envolvem modificações da lignina (Thurman 1985), gerando moléculas húmicas com grande quantidade de anéis aromáticos e grupos contendo oxigênio (Aiken & Cotsaris 1995). Já nos ambientes aquáticos, as SH são formadas por outras rotas, como a decomposição de produtores primários (Thurman 1985), dando origem a moléculas mais simples, com uma maior quantidade de carbono alifático (Aiken & Cotsaris 1995). Estas diferenças estruturais são as principais responsáveis pelas diferenças nas análises espectroscópicas na região do ultravioleta e visível e na emissão de fluorescência. Recentemente, foi proposto por Piccolo (2002) que as SH são associações supramoleculares de moléculas heterogêneas relativamente pequenas, não associadas por ligações covalentes, mas por interações mais fracas como as

de van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ , CH- $\pi$  e pontes de hidrogênio. Segundo Piccolo (2002) e Conte *et al.* (2007), os AF são originados, principalmente, pela associação de pequenas moléculas hidrofílicas que apresentam grupos funcionais ácidos, os quais mantêm seus constituintes solúveis em qualquer faixa de pH. Já os AH são originados, principalmente, pela associação de compostos hidrofóbicos, que são estáveis em pH neutro devido às forças dispersivas hidrofóbicas (van der Waals,  $\pi$ - $\pi$  e CH- $\pi$ ).

Como a determinação da concentração do COD mede todos os compostos orgânicos dissolvidos, tanto alóctones como autóctones, e a absorvância (A) e fluorescência (F) são mais representativas da fração alóctone, a combinação da medida de COD, absorvância e fluorescência fornecem informações sobre a origem da MOD, através da análise de amostras filtradas, não havendo a necessidade de separação ou pré-concentração (Zumstein & Buffle 1989, Ferrari & Mingazzini 1995, Westerhoff & Anning 2000, Chen *et al.* 2002, Lu *et al.* 2003). Isto é possível porque as substâncias húmicas podem compor até 80% da MOD (Malcom 1990).

A distinção entre o carbono alóctone ou autóctone pode então ser feita porque a fração autóctone apresenta maiores quantidades de estruturas carbônicas alifáticas e por isso apresenta menor absorvância na região UV e menor intensidade de fluorescência emitida, sendo, aproximadamente, 10 vezes menores que a fração alóctone (Zumstein & Buffle 1989).

A caracterização do COD é feita através de relações entre as absorvâncias em diferentes comprimentos de ondas, como o quociente das absorvâncias  $A_{250}/A_{365}$  (250/365 nm) que é inversamente proporcional ao tamanho molecular e à aromaticidade (Chen *et al.* 2002). Artinger *et al.* (2000) determinaram os valores da razão das absorvidades específicas em  $A_{300}/A_{400}$  ( $L.g^{-1}.cm^{-1}$ ) das SH, obtendo valores menores que 3,5 para ácidos húmicos e maiores que 3,5 para ácidos fúlvicos, indicando que essa relação diminui com o aumento do grau de humificação, aromaticidade e massa molecular.

Quando as SH são fracionadas, de acordo com sua massa molecular, diferenças na absorvância e fluorescência são observadas. As frações de menor massa molecular apresentam maior intensidade de fluorescência (IF) e menor absorvância que as frações de maior massa molecular (Stewart & Wetzel 1980, Miano *et al.* 1990, Wang *et al.* 1990, Rivero *et al.* 1998,

Peuravuori *et al.* 2002, Chen *et al.* 2003). Amostras que apresentam fluorescência com baixa intensidade em comprimentos de onda maiores normalmente se referem a ácidos húmicos (Senesi 1990, Stewart & Wetzel 1980, Wang *et al.* 1990, Chen *et al.* 2002).

A intensidade de fluorescência também é alterada pelo aumento da massa molecular do soluto, ocorrendo deslocamento do pico para comprimentos de onda mais longos e diminuição da intensidade, devido à aproximação dos cromóforos aromáticos, aumentando assim a desativação do estado excitado pela supressão ou absorção, por outros cromóforos, da energia emitida (Senesi 1990, Miano & Senesi 1992, Rivero *et al.* 1998, Hautala *et al.* 2000, Peuravuori *et al.* 2002, Chen *et al.* 2003).

Alguns picos obtidos nos espectros de varredura sincronizada também são empregados nos estudos do COD. O pico entre 270-310nm é considerado como semelhante a proteínas (Ferrari & Mingazzini 1995, Peuravuori *et al.* 2002, Chen *et al.* 2003) ou proveniente da emissão de fluorescência de compostos monoaromáticos (Ferrari & Mingazzini 1995). Peuravuori *et al.* (2002) consideram este pico (270-310nm) proveniente da emissão de fluorescência de aminoácidos aromáticos ou ácidos voláteis, contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas. Para Ferrari & Mingazzini (1995), o pico de 310-370nm está relacionado a dois anéis aromáticos; de 370-400nm, ao ácido fúlvico; de 470nm ou mais, ao ácido húmico. Já Peuravuori *et al.* (2002) dividem o espectro de varredura sincronizado ( $\Delta\lambda=18nm$ ) em: 330/348nm - (excitação/emissão) característico de compostos com 2 anéis aromáticos (semelhantes aos naftalenos); 355/373nm - policíclicos aromáticos com 3 ou 4 anéis; 400/418nm - policíclicos aromáticos com 5 anéis; 460/478nm - policíclicos aromáticos com sete ou mais anéis, ou de lignina que emitem fluorescência nesta região.

No presente trabalho foram utilizadas as técnicas espectroscópicas na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência para verificar as fontes de MOD de diferentes ambientes da planície de inundação do alto rio Paraná.

## ÁREA DE ESTUDO

A planície de inundação do alto rio Paraná é composta por um grande número de ambientes aquáticos com características distintas, como velocidade

de fluxo, persistência (lagoas permanentes e temporárias) e aspectos físicos e químicos da água (Thomaz *et al.* 2004).

A planície de inundação do Alto Paraná pode ser dividida em três subsistemas formados pelo rio Paraná, Ivinheima e Baía, e seus corpos de água adjacentes. As lagoas permanentes recebem influências específicas dos sistemas em que se encontram, sendo as influências dos rios Baía e Ivinheima, sobre suas lagoas conectadas, mais pronunciadas que do rio Paraná (Comunello 2001 *apud* Thomaz *et al.* 2004). As lagoas temporárias se localizam principalmente nas ilhas do rio Paraná, e podem secar completamente nos períodos de águas baixas (Thomaz *et al.* 2004).

Foram amostrados onze ambientes, sendo quatro ressacos (Bilé, Manezinho, Pau Véio e Leopoldo), um córrego (Caracú), dois canais (Cortado e canal de ligação entre a lagoa dos Patos e o rio Ivinheima), dois rios (Baía e Ivinheima) e duas lagoas (Patos e Carão). Esses ambientes, como os demais da planície, diferem em grau de conectividade com seus rios principais, e são influenciados de formas diferentes pelo regime hidrológico e também pela ação do vento (*fecht*), apresentando características limnológicas distintas (Thomaz *et al.* 2001).

Os ressacos Bilé (22°45'13"S, 53°17'9"W; 582,6m de comprimento e largura variável), Manezinho (22°46'44"S, 53°20'56"W; 100m de comprimento e profundidade média de 2,1m) e Pau Véio (22°44'50"S, 53°15'11"W; 1.146,4m de comprimento e profundidade média de 1,8m) se localizam na ilha Mutum, no rio Paraná. O ressaco Leopoldo (22°45'24"S, 53°16'7"W; 966 m de comprimento e profundidade média de 3,1m) situa-se na ilha Porto Rico, também no rio Paraná. O córrego Caracú (22°45'S, 53°15'W; 6,8km de comprimento) é um pequeno tributário na margem esquerda do rio Paraná, no município de Porto Rico (PR). O canal Cortado (22°48'43"S, 53°22'40"W) apresenta profundidade média de 1,3m.

O rio Ivinheima, um tributário da margem direita do rio Paraná, ao entrar na planície apresenta uma inflexão de 90° e passa a correr paralelamente ao rio Paraná (Souza Filho & Stevaux 1997), conectando-se ao rio Baía pelo canal Corutuba e ao rio Paraná pelo canal Ipoitã.

O rio Baía apresenta largura variada e profundidade média de 3,2m, com trechos mais estreitos com diques mais altos e ocupados pela vegetação ripária

ou campos de pastagem. Nos trechos mais largos, os diques são mais baixos e a vegetação é de várzea.

A lagoa dos Patos (22°49'33,66"S; 53°33'09"W; área de 1,14km<sup>2</sup> e profundidade média de 3,5m) apresenta conexão permanente com o rio Ivinheima por um canal com 8m de largura, através do qual recebe constante aporte de COD (Oliveira *et al.* 2006). A Lagoa Carão apresenta dimensões reduzidas e profundidade média de 1,9m, se conecta ao rio Baía, o qual contribui com MOD alóctone. Sua margem apresenta predomínio de *Polygonum ferrugineum* e *Eichhornia azurea*.

## MATERIAL E MÉTODOS

As coletas de água foram realizadas no período de janeiro de 2001 a março de 2004, resultando num total de 131 amostras, sendo para cada ambiente: ressaco Bilé (RBIL, N=8); ressaco Manezinho (RMAN; N=8); ressaco do Pau Véio (RPAU, N=8); ressaco do Leopoldo (RLEO, N=8); córrego Caracú (CCAR, N=7); canal Cortado (CCOR, N=8); rio Ivinheima (RIVI, N=12); rio Baía (RBAI, N=17); lagoa dos Patos (LPAT, N=24), canal Ivinheima-Patos (CIPA, N=12); lagoa Carão (LCAR, N=18).

As amostras foram obtidas com uma garrafa do tipo Van Dorn e filtradas em membranas Millipore de éster de celulose 0,45 µm, previamente lavadas de acordo com Rostan & Cellot (1995). Após a filtração, sub-amostras foram estocadas em frascos de polietileno e resfriadas a 4°C para as análises de carbono e espectrometria UV-VIS e fluorescência. Foram também determinados pH, oxigênio dissolvido, condutividade, temperatura, alcalinidade e clorofila.

Para caracterizar melhor os ambientes, foi estudada a MOD proveniente da decomposição de macrófitas aquáticas (MON-macrófitas) obtida após 180 dias de decomposição, da qual foram extraídas as substâncias de maior massa molecular, através de resina XAD-8, seguindo o procedimento de Thurman & Malcolm (1981). Ainda foram extraídas as SHs do sedimento e da água da lagoa dos Patos e do solo próximo. Os ácidos fúlvicos e húmicos foram extraídos, segundo o método de Thurman & Malcolm (1981), de 150 L de água filtrada (0,45µm), acidificada com HCl (pH 2,0). Do sedimento e do solo, as substâncias húmicas foram extraídas de acordo com o método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS).

O COD foi determinado empregando o equipamento TOC 5000-A, Shimadzu. Os espectros da absorvância na região do ultravioleta e visível foram obtidos na faixa de 200 a 700nm com o espectrofotômetro Cary 50 da Varian, cubeta de quartzo de 1cm e água Milli-Q como branco. As análises de fluorescência foram realizadas no *Fluorescence Spectrophotometer* F-4500 Hitachi. Foram obtidos espectros de emissão (excitação em 314 e 370nm) na região de 300 a 600nm; de varredura sincronizada com excitação de 250 a 600nm ( $\Delta\lambda=18\text{nm}$ ) e os de matriz excitação-emissão, com varredura de 200 a 500nm de excitação e de 300 a 600nm de emissão. Todos os espectros de fluorescência foram obtidos aplicando-se  $240\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , fenda de 5nm, cubeta de quartzo de 1cm e água Milli-Q como branco. A intensidade do pico Raman da água Milli-Q foi usada para verificar mudanças no sinal da IF. Os espectros das amostras foram subtraídos do espectro da água Milli-Q (branco) e normalizados pelo COD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Além da análise direta dos espectros obtidos dos índices gerados, foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA) dos dados obtidos. A PCA foi realizada nos dados log transformados (exceção do pH) dos seguintes parâmetros: pH, oxigênio dissolvido, condutividade, clorofila-*a*, temperatura, alcalinidade, absorvância na região UV-Vis ( $A_{254}$  e % de anéis aromáticos), da IF dos espectros de emissão ( $\text{Ex/Em}=370/450$ ), sincronizados (picos  $S_{298}$ ,  $S_{400}$ ,  $S_{470}$ ,  $S_{500}$ ) e do grau de humificação das substâncias dissolvidas ( $S_{400}/S_{360}$ ), reduzindo a heterogeneidade das variâncias e atendendo ao pressuposto de distribuição normal dos dados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I constam os valores médios e o desvio padrão (entre parêntese) do COD e dos principais picos e relações da absorvância e da intensidade de fluorescência emitida para cada local amostrado.

Tabela I. Média (em negrito)  $\pm$  desvio padrão das relações entre absorvância, intensidade de fluorescência e carbono orgânico dissolvido (COD).

Table I. Mean values (in bold)  $\pm$  standard deviation of the relationships between absorbance, fluorescence intensity and amount of dissolved organic carbon (DOC).

Ponto	COD	SUVA <sub>254</sub>	A <sub>285</sub> /COD	Arom (%)	IF <sub>370/450</sub>	S <sub>298</sub>	FR	S <sub>400</sub> /S <sub>360</sub>
<b>RBIL</b>	<b>2,02</b>	<b>1,02</b>	<b>7,40</b>	<b>9,86</b>	<b>17,99</b>	<b>13,30</b>	<b>1,78</b>	<b>0,32</b>
	$\pm 0,83$	$\pm 0,77$	$\pm 5,22$	$\pm 4,35$	$\pm 8,11$	$\pm 2,76$	$\pm 0,11$	$\pm 0,15$
<b>RMAN</b>	<b>2,20</b>	<b>1,23</b>	<b>8,84</b>	<b>10,6</b>	<b>16,44</b>	<b>14,97</b>	<b>1,74</b>	<b>0,27</b>
	$\pm 0,73$	$\pm 1,04$	$\pm 6,83$	$\pm 6,09$	$\pm 7,32$	$\pm 3,45$	$\pm 0,08$	$\pm 0,11$
<b>RPAU</b>	<b>1,80</b>	<b>1,26</b>	<b>8,88</b>	<b>11,3</b>	<b>18,13</b>	<b>11,41</b>	<b>1,81</b>	<b>0,36</b>
	$\pm 0,46$	$\pm 0,47$	$\pm 3,89$	$\pm 3,13$	$\pm 3,61$	$\pm 1,93$	$\pm 0,10$	$\pm 0,09$
<b>RLEO</b>	<b>1,90</b>	<b>0,63</b>	<b>4,64</b>	<b>7,41</b>	<b>12,9</b>	<b>12,63</b>	<b>1,72</b>	<b>0,27</b>
	$\pm 0,93$	$\pm 0,50$	$\pm 2,79$	$\pm 2,81$	$\pm 4,10$	$\pm 2,21$	$\pm 0,13$	$\pm 0,06$
<b>CCAR</b>	<b>2,14</b>	<b>1,90</b>	<b>13,23</b>	<b>14,23</b>	<b>26,64</b>	<b>11,42</b>	<b>1,83</b>	<b>0,59</b>
	$\pm 0,79$	$\pm 1,20$	$\pm 8,40$	$\pm 6,82$	$\pm 13,71$	$\pm 2,16$	$\pm 0,07$	$\pm 0,29$
<b>CCOR</b>	<b>2,51</b>	<b>1,59</b>	<b>10,82</b>	<b>12,76</b>	<b>20,02</b>	<b>19,30</b>	<b>1,69</b>	<b>0,46</b>
	$\pm 1,07$	$\pm 1,17$	$\pm 8,07$	$\pm 6,63$	$\pm 10,21$	$\pm 4,55$	$\pm 0,09$	$\pm 0,35$
<b>RIVI</b>	<b>6,55</b>	<b>4,37</b>	<b>32,23</b>	<b>28,52</b>	<b>34,24</b>	<b>9,05</b>	<b>1,49</b>	<b>0,87</b>
	$\pm 3,55$	$\pm 0,92$	$\pm 7,28$	$\pm 5,48$	$\pm 18,31$	$\pm 4,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,42$
<b>RBAI</b>	<b>6,24</b>	<b>4,01</b>	<b>28,39</b>	<b>26,23</b>	<b>56,78</b>	<b>2,76</b>	<b>1,48</b>	<b>1,43</b>
	$\pm 2,22$	$\pm 0,88$	$\pm 6,33$	$\pm 5,05$	$\pm 21,94$	$\pm 1,94$	$\pm 0,05$	$\pm 0,25$
<b>LPAT</b>	<b>8,31</b>	<b>4,39</b>	<b>32,11</b>	<b>28,48</b>	<b>51,80</b>	<b>8,31</b>	<b>1,49</b>	<b>1,35</b>
	$\pm 3,21$	$\pm 1,07$	$\pm 10,0$	$\pm 6,37$	$\pm 20,47$	$\pm 4,44$	$\pm 0,02$	$\pm 0,29$
<b>CIPA</b>	<b>7,17</b>	<b>4,22</b>	<b>30,71</b>	<b>27,55</b>	<b>42,53</b>	<b>8,18</b>	<b>1,51</b>	<b>1,11</b>
	$\pm 2,78$	$\pm 0,75$	$\pm 5,94$	$\pm 4,53$	$\pm 18,69$	$\pm 3,93$	$\pm 0,05$	$\pm 0,42$
<b>LCAR</b>	<b>7,90</b>	<b>3,07</b>	<b>21,67</b>	<b>20,74</b>	<b>57,82</b>	<b>6,54</b>	<b>1,52</b>	<b>1,31</b>
	$\pm 3,25$	$\pm 0,87$	$\pm 6,26$	$\pm 4,96$	$\pm 27,07$	$\pm 2,42$	$\pm 0,07$	$\pm 0,32$

$A_{285}/\text{COD}$ : absorptividade em  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\text{SUVA}_{254}$ : absorptividade em  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ; Arom (%): determinação da percentagem em anéis aromáticos, segundo Peuravuori & Pihlaja (1997);  $S_{298}$ : intensidade de fluorescência emitida em 298nm ( $\Delta\lambda=18$  nm); FR = razão entre as IF emitidas nos comprimentos de onda 450 e 500nm, com excitação 370nm; razão ( $S_{400}/S_{360}$ ) entre as IF nos comprimentos de onda 360 e 400nm dos espectros sincronizados.

$A_{285}/\text{COD}$ : absorbance in  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\text{SUVA}_{254}$ : absorbance in  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ; Arom (%): percent amount of aromatic rings according with Peuravuori & Pihlaja (1997);  $S_{298}$ : emitted fluorescence intensity at 298nm ( $\Delta\lambda=18$  nm); FR: ratio between the emitted fluorescence intensities at 450 and 500nm with excitation at 370nm; ( $S_{400}/S_{360}$ ): ratio between the emitted fluorescence intensities at 360 and 400nm of the synchronized spectra.

#### ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Pelos espectros da absorptividade ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) na região do ultravioleta e visível (Figura 1) é possível verificar que existe diferença entre o COD nos ambientes da planície, principalmente em termos de compostos que apresentam carbono aromático (Tabela I). Os espectros da absorvância foram normalizados pelo COD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), considerando o caminho ótico

em metros. Os espectros do rio Baía, rio Ivinheima, lagoa Carão, lagoa dos Patos e canal Ivinheima-Patos, foram semelhantes aos espectros de ácido fúlvico citados por alguns autores (ex.. Baes & Bloom 1990, Westerhoff & Anning 2000).

Além das diferenças entre os ambientes, como no caso do ressaco do Pau Vêio e canal Cortado em relação ao rio Baía e à lagoa Carão, também é possível verificar (Figura 1) que existe diferença entre os períodos amostrados, indicando um possível efeito da sazonalidade.

Tanto os resultados de  $A_{285}/\text{COD}$  como  $\text{SUVA}_{254}$  (Tabela I) indicam que os ambientes aquáticos da planície de inundação do alto rio Paraná apresentam predomínio diferente de COD. De acordo com os valores de  $\text{SUVA}_{254}$  obtidos nas amostras dos ressacos do Leopoldo ( $\text{SUVA}_{254}=0,63\pm 0,50$ ), do Bilé ( $\text{SUVA}_{254}=1,02\pm 0,77$ ) e do Pau Vêio ( $\text{SUVA}_{254}=1,26\pm 0,47$ ) indicam que predomina COD autóctone nestes ambientes. Já as amostras do rio Baía ( $\text{SUVA}_{254}=4,01\pm 0,88$ ), rio Ivinheima ( $\text{SUVA}_{254}=4,39\pm 1,07$ ) e lagoa dos Patos ( $\text{SUVA}_{254}=4,37\pm 0,92$ ) apresentam valores de  $\text{SUVA}_{254}$  que indicam a predominância de COD de fonte alóctone.

#### ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

Na Figura 2, constam os espectros de emissão com excitação em 370nm de algumas amostras de

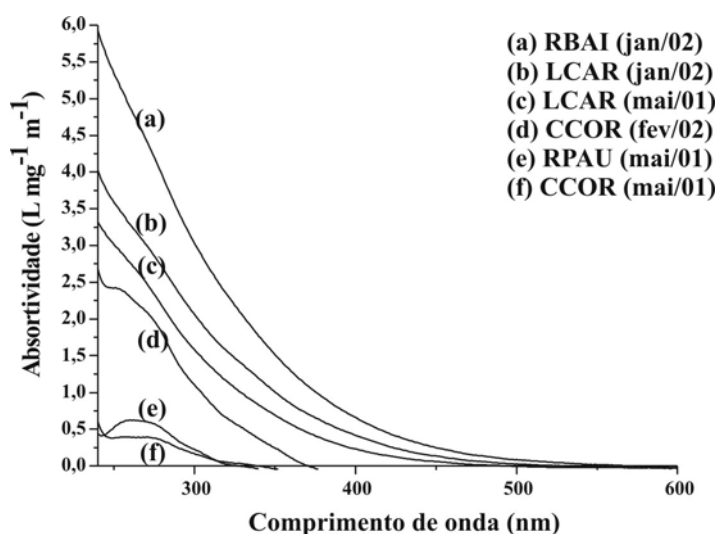


Figura 1. Espectro da absorptividade ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) das amostras do rio Baía (RBAI), lagoa Carão (LCAR), canal Cortado (CCOR) e ressaco do Pau Vêio (RPAU), coletadas em maio de 2001, janeiro e fevereiro de 2002.

Figure 1. Absorbance spectra ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) of the samples from Baía river (RBAI), Carão lagoon (LCAR), Cortado channel (CCOR) and Pau Vêio glade (RPAU), collected in May 2001, Jan 2002 and Feb 2002.

água. Westerhoff & Anning (2000), através dos espectros de emissão com excitação em 370nm, consideram como fonte alóctone se o máximo da intensidade de fluorescência (IF) emitida for em  $\lambda > 450\text{nm}$  (PW) e de fonte autóctone se for em  $\lambda < 450\text{nm}$  (Figura 2). A razão entre as intensidades de fluorescência de emissão nos comprimentos de onda 450 e 500nm ( $FR = \lambda_{450}/\lambda_{500}$ ), com excitação de 370nm também pode ser usada para caracterizar a fonte (Westerhoff & Anning 2000) ou verificar o grau de humificação (McKnight *et al.* 2001, Wu *et al.* 2007). Valores de  $FR > 1,8$  indicam COD de

fonte autóctone e  $FR \leq 1,5$  indicam fonte alóctone, principalmente substâncias húmicas.

Os valores de FR (Tabela I) das amostras de água dos ressacos do Bilé ( $FR = 1,78 \pm 0,11$ ), do Pau Véio ( $FR = 1,81 \pm 0,10$ ) e do córrego Caracu ( $FR = 1,83 \pm 0,07$ ) indicam que predomina COD autóctone. Já as amostras do rio Baía ( $FR = 1,48 \pm 0,05$ ), rio Ivinheima ( $FR = 1,49 \pm 0,05$ ) e lagoa dos Patos ( $FR = 1,49 \pm 0,02$ ) apresentam valores de FR que indicam o predomínio do COD de fonte alóctone. Estas diferenças podem ser observadas na Figura 3 e confirmam os resultados dos espectros de absorvância (Figura 1).

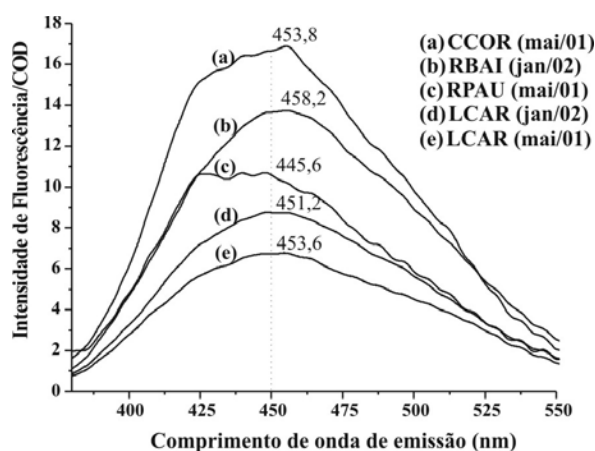


Figura 2. Espectro de emissão, excitação em 370nm, da intensidade relativa de fluorescência normalizada pelo COD ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) das amostras do canal Cortado (CCOR), rio Baía (RBAI), ressaco do Pau Veio (RPAU) e lagoa Carão (LCAR).

Figure 2. Emitted spectra with excitation at 370nm of the relative fluorescence intensity normalized by the amount of dissolved organic carbon (DOC) ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) of the samples from Baía river (RBAI), Carão lagoon (LCAR), Cortado channel (CCOR) and Pau Véio glade (RPAU).

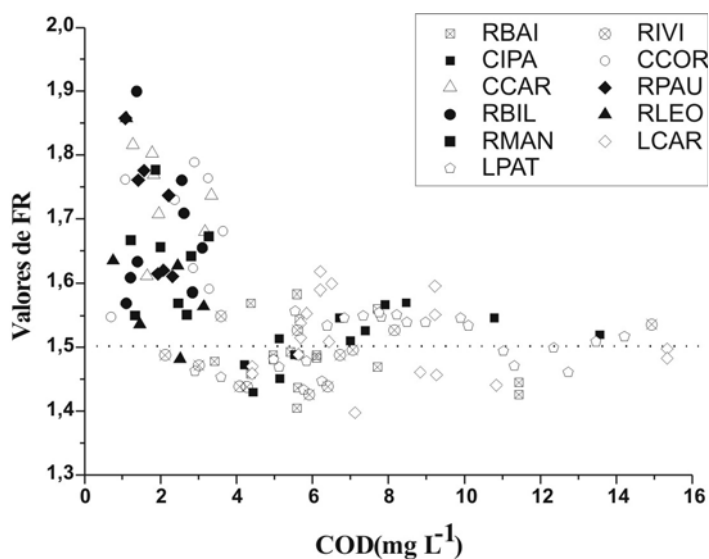


Figura 3. Valores da razão entre as intensidades de fluorescência emitidas em 450nm e 500nm, com excitação em 370nm (FR), para o rio Baía (RBAI), canal Cortado (CCOR), lagoa dos Patos (LPAT), ressaco do Bilé (RBIL), rio Ivinheima (RIVI), canal Ivinheima-Patos (CIPA), lagoa Carão (LCAR), ressaco do Pau Véio (RPAU), córrego Caracu (CCAR) e ressaco do Leopoldo (RLEO).

Figure 3. Results of the ratio between the intensities of emitted fluorescence at 450nm and 500nm with excitation at 370nm (FR) of Baía river (RBAI), Carão lagoon (LCAR), Cortado channel (CCOR), Pau Véio glade (RPAU), Patos lagoon (LPAT), Bilé glade (RBIL), Ivinheima river (RIVI), Ivinheima-Patos channel (CIPA), Caracu stream and Leopoldo glade (RLEO).

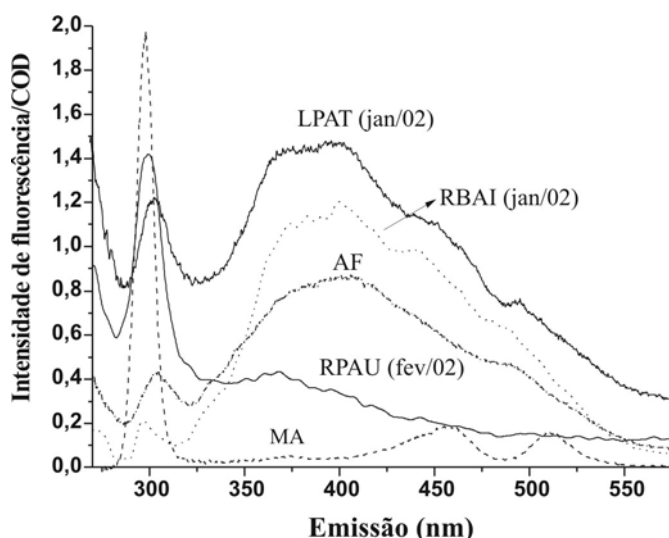


Figura 4. Espectro sincronizado ( $\Delta\lambda=18\text{nm}$ ) da água do rio Baía (RBAI, jan/02), da lagoa dos Patos (LPAT, jan/02), do ressaco do Pau Véio (RPAU, fev/02), do ácido fúlvico (AF) extraído da água e da MOD proveniente da decomposição de macrófitas aquáticas (MA).

Figure 4. Synchronized spectrum ( $\Delta\lambda=18\text{nm}$ ) of water samples from Baía river (RBAI, collected in Jan 2002), Patos lagoon (LPAT, collected in Jan 2002), Pau Véio glade (RPAU, collected in Feb 2002), from fulvic acid (AF) extracted from the water, and of the dissolved organic matter resulting of the decomposition of aquatic macrophyte plants (MA).

Pela Figura 3 também é possível verificar que em concentrações de COD abaixo de  $4,0\text{mg.L}^{-1}$  ocorre a predominância de MOD autóctone e à medida que o COD aumenta ocorre aumento da proporção alóctone. Este fato confirma a influência dos rios na planície de inundação do Alto Rio Paraná, onde se observa que o Rio Ivinheima, por não apresentar-se represado, além de sofrer variações hidrométricas, o mesmo carrega materiais em suspensão e alóctones para os ambientes que influencia, alterando a predominância (alóctone/ autóctone) da MOD, o que não é observado pelo Rio Paraná que se apresenta represado.

A predominância de substâncias húmicas e da fonte autóctone em alguns ambientes também foi comprovada através dos espectros sincronizados da água. Na Figura 4 constam os espectros sincronizados obtidos nas amostras de água da lagoa dos Patos, do rio Baía, do ressaco do Pau Véio, do ácido fúlvico (AF) extraído da água e da MOD decomposta de macrófitas aquáticas, onde foi possível verificar a semelhança entre as amostras de água da lagoa dos Patos e do Rio Baía com a do ácido fúlvico (AF), que está de acordo com Ferrari & Mingazzini (1995).

#### ESTIMATIVA DO COD ATRAVÉS DA ABSORVÂNCIA E DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA EMITIDA

Apesar da técnica de fluorescência sofrer influência de vários fatores ambientais, estudos têm

demonstrado uma boa correlação entre COD e a intensidade de fluorescência emitida (Frimmel 1998, Lombardi & Jardim 1999, Sierra *et al.* 2001, Komada 2002, Oliveira 2006, Cumberland & Baker 2007).

As Figuras 5 e 6 mostram as relações entre COD e absorvância e COD com a intensidade de fluorescência (excitação em 370nm), considerando todas as amostras (N=136).

Mesmo a intensidade de fluorescência apresentando um coeficiente de correlação menor, obteve-se melhor equação para estimar o COD, devido seu coeficiente linear apresentar menor valor (0,540), indicando menor erro para os ambientes que apresentam menor quantidade de COD e, conseqüentemente, menor absorvância e intensidade de fluorescência. Nos ambientes onde predominam MOD de fonte autóctone foi obtida uma fraca correlação ( $r<0,4000$ ) nos Ressacos do Pau Veio e Caracu, o que está de acordo com Zumstein & Buffle (1989), pois a distinção entre o carbono alóctone ou autóctone são obtidas principalmente pelas diferenças estruturais da cadeia carbônica, onde os compostos autóctones apresentam maior quantidade de estruturas carbônicas alifáticas e por isso apresentam menor absorvância na região ultravioleta e menor intensidade de fluorescência emitida.

A ordenação das variáveis limnológicas, pelos dois componentes principais, evidenciou as diferenças existentes entre os ambientes estudados. Os três primeiros eixos explicaram 71,7% da variabilidade total dos dados, onde os dois primeiros componentes principais



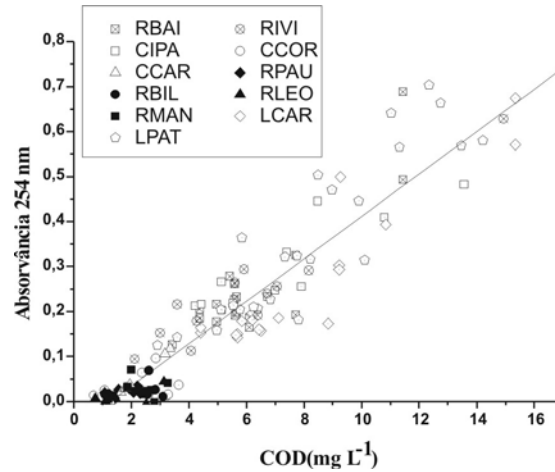


Figura 5. Correlação entre COD e a absorvância (254nm) considerando todos os pontos amostrados de janeiro de 2001 a março de 2004.  $N=131$ ;  $P<0,0001$ ;  $COD=1,84+18,22 \times A_{254}$ ;  $R=0,9336$ .

Figure 5. Correlation between amount of dissolved organic carbon (DOC) and absorbance at 254nm considering all water samples taken from Jan 2001 to Mar 2004;  $N = 131$ ;  $P<0,0001$ ;  $COD=1.84+18.22 \times A_{254}$ ;  $R=0.9336$ .

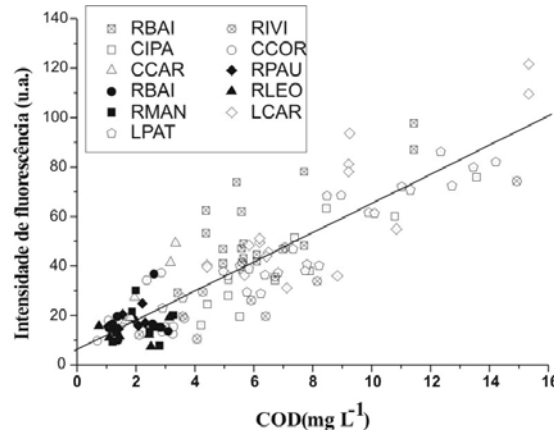


Figura 6. Curva de correlação entre COD e a intensidade de fluorescência (IF) relativa (Excitação/Emissão = 370/450nm) considerando todos os pontos amostrados de janeiro de 2001 a março de 2004.  $N=131$ ;  $P<0,0001$ ;  $COD=0,540+0,128 \times IF$ ;  $R=0,8843$ .

Figure 6. Correlation curve between amount of dissolved organic carbon (DOC) and relative fluorescence intensity (excitation/emission wavelengths = 370/450nm) considering all water samples taken from Jan 2001 to Mar 2004;  $N = 131$ ;  $P<0,0001$ ;  $COD=0.540+0.128 \times IF$ ;  $R=0.8843$ .

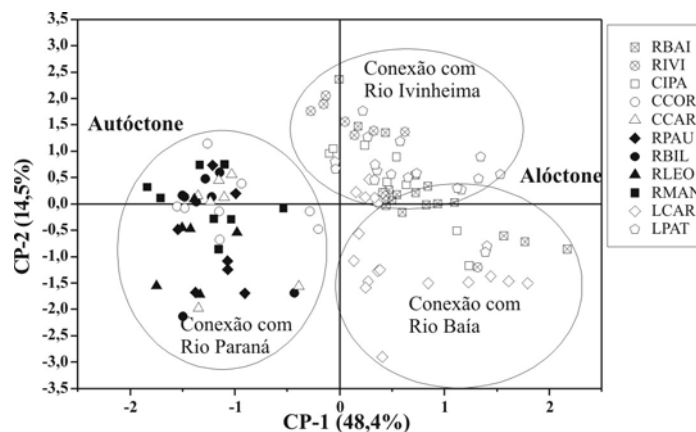


Figura 7. Ordenação das variáveis limnológicas, dos resultados das análises espectroscópicas UV-VIS e da intensidade de fluorescência obtida nos espectros de emissão e sincronizados.

Figure 7. Principal components analysis results of the UV-Vis spectroscopic analyses and obtained fluorescence intensity from emission and synchronized spectra.

foram considerados na interpretação dos resultados, sendo que o primeiro componente explicou 48,4% e o segundo 14,5% (Figura 7). O primeiro componente (CP-1) esteve, principalmente, correlacionado positivamente com: COD (0,8973),  $A_{254}$  (0,9179) e com a  $IF_{370}$  (0,9553); negativamente com:  $S_{298}$  (-0,7582) e com FR (-0,6783). O segundo componente (CP-2) correlacionou-se positivamente com: pH (0,7610) e com o oxigênio dissolvido (0,7811); negativamente com o FR (-0,4893).

O primeiro componente (CP-1) separou os dados de acordo com a fonte de carbono dissolvido que predomina no ambiente, ou seja, negativamente a CP-1 está relacionado com a fonte autóctone e positivamente com a fonte alóctone. A segunda componente, em conjunto com a primeira, separou a maioria dos dados de acordo com a influência do ambiente, ou seja, Rio Ivinheima, Baía ou Paraná.

## CONCLUSÃO

As relações A/COD, IF/COD, FR e PW indicaram diferenças existentes no COD nos ambientes estudados. Através destes resultados foi possível concluir que a MOD na planície de inundação do alto Rio Paraná apresenta diferença tanto na concentração como na fonte (autóctone ou alóctone) predominante. Os ambientes estudados, que tem influência do rio Paraná (ressacos, canal Cortado e córrego Caracú), apresentaram predomínio de COD autóctone. Já os rios Baía e Ivinheima e os ambientes que estes rios influenciam (lagoa Carão, lagoa dos Patos e canal Ivinheima-Patos) apresentaram predomínio de COD de origem alóctone, principalmente ácido fúlvico.

## REFERÊNCIAS

- AIKEN, G. & COTSARIS, E. 1995. Soil and Hydrology: their effect on NOM. *Journal American Water Works Association*, January, 36-45.
- AMADO, M.A.; FARJALLA, V.F.; ESTEVES, F.A.; BOZELLI, L.R.; 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.R. & BENNER, R. 1996. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10):1783-1792.
- ANESIO, A.M.; GRANÉLI, W.; AIKEN, G.R.; KIEBER, D.J. & MOPPER, K. 2005. Effect of humic substances photo-degradation on bacterial growth and respiration in lake water. *Applied Environmental Microbiology*, 71(10): 6267-6275.
- ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M. & KIM, J.I. 2000. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, 15: 97-116.
- BAES, A.E. & BLOOM, P.R. 1990. Fulvic acid ultraviolet visible spectra: influence of solvent and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 1248-1254.
- BERTILSSON, S. & TRANVIK, L.J. 1998. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton. *Limnology and Oceanography*, 43(5): 885-895.
- 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.
- CALACE, N.; CAPOLEI, M.; LUCCHESI, M. & PETRONIO, B.M. 1998. The structural composition of humic compounds as indicator of organic carbon sources. *Talanta*, 49: 277-284.
- 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.
- CHEN, J.; LEBOEUF, E.J.; DAI, S. & GU, B. 2003. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 50: 639-647.
- 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.
- CUMBERLAND, S.A. & BAKER, A. 2007. The freshwater dissolved organic matter fluorescence-total organic carbon relationship. *Hydrological Processes*, 21: 2093-2099.
- 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.
- FERRARI, G. & MINGAZZINI, M. 1995. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter of algal

- origin in marine coastal waters. *Marine Ecology Progress Series*, 125: 305–315.
- FONG, S.S. & MUERTEDZA, M. 2007. Chemical characterization of humic substances occurring in the peats or sarawak, Malaysia. *Organic Geochemistry*, doi: 10.1016/j.orggeochem.2006.12.010.
- FRIMMEL, F.H. 1998. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35: 201-216.
- FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G. & GARCÍA-MINA, J.M. 2006. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry*, 37: 1949-1959.
- HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J. & PIHLAJA, K. 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research*, 34 (1): 246-258.
- JONES, R.I. 1992. The influence of humic substances on lacustrine planktonic food chains. *Hydrobiology*, 229: 73-91.
- JUNK, W.J.; BAYLEY, P.B. & SPARKS, R.E. 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. *Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences*, 106: 110-127.
- KOMADA, T.; SCHOFIELD, M.E. & REIMERS, C.E. 2002. Fluorescence characteristics of organic matter released from coastal sediments during resuspension. *Marine Chemistry*, 79: 81-97.
- KORSHIN, G.V.; LI, C. & BENJAMIN, M.M. 1996. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Research*, 31: 1787-1795.
- LINDELL, M. J.; GRANÉLI, W. & TRANVIK, L. J. 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography*, 40:1369-1380.
- LOMBARDI, A.T. & JARDIM, W.F. 1999. Fluorescence spectroscopy of high performance liquid chromatography fractionated marine and terrestrial organic materials. *Water Research*, 33: 512-520.
- LU, X.Q.; MAIE, N.; HANNA, J.V.; CHILDERS, D.L. & JAFFÉ, R. 2003. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. *Water Research*, 37: 2599-2606.
- MALCOM, M. L. 1990. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Analytica Chimica Acta*, 232: 19-30.
- MCDONALD, S.; BISHOP, A.G.; PRENZLER, P.D. & ROBARDS, K. 2004. Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 527: 105-124.
- MCKNIGHT, D.M.; BOYER, E.W.; WESTERHOFF, P.K.; DORAN, P.T.; KULBE, T. & ANDERSEN, D.T. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46: 38-48.
- MIANO, T.M. & SENESI, M. 1992. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. *Science of the Total Environment*, 117/118: 41-51.
- MIANO, T.; SPOSITO, G. & MARTIN, J.P. 1990. Fluorescence spectroscopy of model humic acid-type polymers. *Geoderma*, 47: 349-359.
- MOBED, J.J.; HEMMINGSEN, S.L.; AUTRY, J.L. & MCGOWN, L.B. 1996. *Environmental Science & Technology*, 30: 3061-3065.
- NEIFF, J.J. 1990. Ideas para la interpretación ecológica Del Paraná. *Interciencia*, 15: 424-441.
- OLIVEIRA, J.L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J.C.R. & NOZAKI, J. 2006. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 34: 608-617.
- PEURAVUORI, J. & PIHLAJA, K. 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337: 133-149.
- PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R. & PIHLAJA, K. 2002. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, 36: 4552-4562.
- PICCOLO, A. 2002. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advance Agronomy*, 75: 57-134.
- RIVERO, C.; SENESI, N.; PAOLINI, J. & D'ORAZIO, V. 1998. Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. *Geoderma*, 81: 227–239.
- ROSA, A.H.; ROCHA, J.C. & FURLAN, M. 2000. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova*, 23 (4): 472-476.
- ROSTAN, J.C. & CELLOT, B. 1995. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. *Aquatic Science*, 57 (1): 70-80.
- SARGENTINI, E.; ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; ZARA, L.F. & SANTOS, A. 2001. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. *Química Nova*, 24 (3): 339-344.

- SENESI, N. 1990. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. *Analytica Chimica Acta*, 232: 77-106.
- SIERRA, M.M.D.; DONARD, O.F.X.; ETCHEBER, H.; SORIANO-SIERRA, E.J. & EWALD, M. 2001. Fluorescence and DOC contents of pore waters from coastal and deep-sea sediments in the Gulf of Biscay. *Organic Geochemistry*, 32: 1319-1328.
- SOUZA FILHO, E.E. & STEVAUX, J.C. 1997. Geologia e geomorfologia do complexo rio Baía, Curitiba, Ivinhemima. Pp 2-46. In: A.E.A.M. Vazzoler, A.A. Agostinho & N.S. Hahn, (eds), A planície de inundação do alto rio Paraná. Aspectos físicos, biológicos e socioeconômicos. EDUEM, Nupélia, Maringá, Paraná, 460p.
- STEINBERG, C.E.W. 2003. *Ecology of humic substances in freshwaters: determinants from geochemistry to ecological niches*. Springer. 432 p.
- STEWART, A.J. & WETZEL, R.G. 1980. Fluorescence absorbance ratios: A molecular weight tracer of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 25: 559-564.
- 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.
- THOMAZ, S.M.; ROCHA, R.R.A.; PAGIORO, T.A.; ROBERTO, M.C.; CARVALHO, S.B.; NAKAMURA, A.K.S.; CARVALHO, P.; BARCEL, P.S. C. & TAKA, M. 2001. Variação espacial e temporal de fatores limnológicos. Pp. 2-6. In: A.A. Agostinho, S.M. Thomaz, K. Nakatani, (eds.), Relatório anual. A planície de inundação do alto rio Paraná. Site 6 – PELD/CNPq. Nupélia, PEA, Maringá.
- THOMAZ, S.M.; PAGIORO, T.A.; BINI, L.M.; ROBERTO M.C. & ROCHA, R.R.A. 2004. Limnological Characterization of the aquatic environments and the influence of hydrometric levels. Pp. 75-102. In: S.M. Thomaz, A.A. Agostinho, N.S. Hahn, (eds.), The Upper Paraná River and its Floodplain. Backhuys Publishers, Leiden. 393p.
- THOMAZ, S.M.; BINI, L.M. & BOZELLI, R.L. 2007. Floods increase similarity among aquatic habitats in river-floodplain systems. *Hydrobiologia*, 579: 1-13.
- THURMAN, E.M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Martinus Nijhoff/Dr. Junk, Netherlands. 497 p.
- THURMAN, E.M. & MALCOLM, R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 4: 463-466.
- WANG, Z.D.; PANT, B.C. & LANGFORD, C.H. 1990. Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid. Notes of the origin of the color. *Analytica Chimica Acta*, 232: 43-49.
- WESTERHOFF, P. & ANNING, D. 2000. Concentration and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, 236: 202-222.
- WETZEL, R.G. 1992. Gradient-dominated ecosystems – sources and regulatory function of dissolved organic-matter in freshwater ecosystems. *Hydrobiologia* 229:181-198.
- 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.
- WU, F.C.; KOTHAWALA, D.N.; EVANS, R.D.; DILLON, P.J. & CAI, Y.R. 2007. Relationships between DOC concentrations, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream. *Applied Geochemistry*, 22: 1659-1667.
- ZUMSTEIN, J. & BUFFLE, J. 1989. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Research*, 23 (2): 229-239.

Submetido em 24/05/2008.

Aceito em 28/07/2008.