

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA  
CONSERVAÇÃO E MANEJO DA VIDA SILVESTRE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**O papel da radiação na degradação da matéria orgânica  
dissolvida: experimentos utilizando a exposição natural e  
artificial à radiação**

Carlos Magno Oliveira Tadeu

Orientador: Francisco Antônio Rodrigues Barbosa

Co-orientadores: José Fernandes Bezerra Neto

Luciana Pena Mello Brandão

BELO HORIZONTE

Fevereiro 2019

**Carlos Magno Oliveira Tadeu**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ecologia conservação e manejo da vida silvestre do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ecologia.

Orientador: Francisco Antônio Rodrigues Barbosa

Co-orientadores: José Fernandes Bezerra Neto e Luciana Pena Mello Brandão

**Universidade Federal de Minas Gerais**

**Belo Horizonte**

**2019**

043 Tadeu, Carlos Magno Oliveira.

O papel da radiação na degradação da matéria orgânica dissolvida: experimentos utilizando a exposição natural e artificial à radiação [manuscrito] / Carlos Magno Oliveira Tadeu. - 2019.

46 f. : il. ; 29,5 cm.

Orientador: Francisco Antônio Rodrigues Barbosa. Co-orientadores: José Fernandes Bezerra Neto, Luciana Pena Mello Brandão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Ecologia Conservação e Manejo da Vida Silvestre.

1. Ecologia - Teses. 2. Radiação ultravioleta. 3. Fotodegradação. 4. Matéria orgânica. I. Barbosa, Francisco Antonio Rodrigues. II. Bezerra Neto, José Fernandes. III. Brandão, Luciana Pena Mello. IV. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Biológicas. V. Título.

CDU: 502.7

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, meu pai, José Antônio, e minha mãe, Wilma Gomes, por sempre me apoiarem, eles foram essenciais para que eu pudesse concluir o meu mestrado. Agradeço também meus irmãos pelo apoio.

Agradeço a minha namorada Gabriela Lago por sempre me ajudar e me apoiar e mesmo nas horas de desespero tentando me acalmar. Imagino que sem o apoio dela eu teria enlouquecido.

Agradeço ao meu orientador, Francisco Barbosa, por contribuir para a minha formação e pelas oportunidades fornecidas. Além disso, agradeço pela atenção, incentivo e pelo tempo disponibilizado.

Agradeço aos meus coorientadores, José Fernandes e Luciana Pena, por enriquecer o meu trabalho e me ajudar nas perguntas, nas coletas e nas respostas que meu trabalho teve.

Agradeço a todo pessoal do laboratório Limnea, por me ajudar sempre minhas perguntas e também com minhas coletas.

Agradeço também à Capes pela bolsa e ao CNPq pelo financiamento do projeto PELD-Rio Doce o que permite que projetos como esse sejam executados.

## Sumário

### Sumário

Resumo .....	6
Revisão de literatura .....	7
Índices de absorbância e de fluorescência .....	9
PARAFAC .....	11
Objetivo .....	12
Hipótese e previsão .....	12
Introdução .....	13
Materiais e Métodos .....	15
Área de estudo .....	15
Coleta e análise de dados do experimento in situ .....	17
Coleta e análise dos dados para o experimento em laboratório .....	19
Análise estatísticas dos dados .....	20
Resultados .....	21
Fotodegradação da matéria orgânica dissolvida in situ .....	21
Fotodegradação da matéria orgânica dissolvida em laboratório .....	25
Discussão .....	31
Conclusão .....	34
Referências .....	35

## Índice de tabelas

Tabela 1: Média dos índices de absorvância ( $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ ,  $S_r$ ,  $S_{uva254}$  e  $M$ ) ao longo do experimento para os tratamentos LAGO, DOM-Alóctone e DOM-Autóctone ..... 25

Tabela 2: Média dos índices de absorvância ( $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ ,  $S_r$ ,  $S_{uva254}$  e  $M$ ) e de fluorescência (HIX, FI e BIX) ao longo do experimento UV para as amostras do lago e do controle..... 27

## Índice de figuras

Figura 1. Fotografia de satélite do Parque Estadual do Rio Doce. B: Fotografia de satélite da lagoa Carioca..... 16

Figura 2. Fotografia de satélite da variação do volume de água da lagoa Carioca com diferença de 3 anos. Pode-se observar um aumento da margem, resultante da diminuição do volume de água..... 17

Figura 3. Acúmulo da radiação PAR em  $\mu\text{mols.photons.m}^{-2}$  durante o experimento..... 22

Figura 4. Espectro de absorvância do experimento. A) Espectro do hipólímnio do lago. B) Espectro do tratamento DOM-AUTÓCTONE. C) Espectro do tratamento DOM-ALÓCTONE. Azul-claro: Absorvância inicial; Preto: Controles; Verde: 15 dias; Amarelo: 30 dias; Bege: 45 dias; Vermelho: 60 dias. .... 22

Figura 5. Variação da qualidade da matéria orgânica dissolvida colorida no experimento in situ em relação ao tempo de exposição à radiação, sendo que em marrom o tratamento DOM-ALÓCTONE, em azul o LAGO e em verde o DOM-AUTÓCTONE, e em preto estão os controles de seus respectivos tratamentos. .... 24

Figura 6. Espectro de absorvância do experimento <i>em laboratório</i> . Amostra inicial em azul, tratamentos em escala de laranja e controles em escala de cinza. ....	25
Figura 7. Variação dos índices de espectrometria ( $S_{275-295}$ , $S_{350-400}$ , Sr, $Suva_{254}$ e M) e de fluorescência (HIX, FI e BIX) ao longo do tempo. ....	28
Figura 8. PARAFAC do experimento com quatro componentes principais, à esquerda as imagens de cada componente no modelo e à direita os picos de emissão (azul) e excitação (vermelho). ....	29
Figura 9. Quantidade de cada componente analisado pelo PARAFAC nas amostras. A primeira amostra à esquerda é a inicial e em sequência as triplicatas de controle e tratamento com 98, 196, 294 e 392 horas de exposição à radiação UV. ....	30

## Lista de abreviaturas

<b>°C</b>	Graus Celsius
<b>µm</b>	Micrômetros
<b>µWatts</b>	Microwatts
<b>BIX</b>	Índice biológico
<b>CDOM</b>	Carbono orgânico dissolvido cromóforo
<b>cm<sup>2</sup></b>	Centímetro quadrado
<b>COD</b>	Carbono orgânico dissolvido
<b>DOM</b>	Material orgânico dissolvido
<b>EEMs</b>	Matrizes de emissão-excitação
<b>FI</b>	Índice de fluorescência
<b>gl</b>	Graus de liberdade
<b>GLM</b>	Modelo linear generalizado
<b>ha</b>	Hectares
<b>HIX</b>	Índice de humificação
<b>LIMNEA</b>	Laboratório de Limnologia, Ecotoxicologia e Ecologia de Ambientes Aquáticos
<b>m</b>	Metros
<b>nm</b>	Nanômetros
<b>PAR</b>	Radiação solar fotossinteticamente ativa



**PARAFAC** Análise de fatores paralelos

**PCA** Análise de componente principal

**PELD** Pesquisas Ecológicas de Longa Duração

**PERD** Parque Estadual do Rio Doce

**pH** Potencial de hidrogeniônico

**Sr** Slope ratio

**Suva<sub>254</sub>** Specific UV Absorbance at 254nm

**TOC** Analisador de carbono total

**UV** Ultravioleta

O papel da radiação na degradação da matéria orgânica dissolvida na lagoa Carioca. Um experimento utilizando a exposição natural e outro com exposição artificial à radiação.

## Resumo

A matéria orgânica tem um importante papel nas dinâmicas dos ambientes aquáticos como o controle do clima aquático e a penetração da radiação. O carbono orgânico dissolvido é uma das frações mais abundantes e importantes da matéria orgânica. Dentro dos processos de degradação do carbono orgânico dissolvido a energia luminosa do espectro UV e visível tem papel chave pois, além de degradar consegue facilitar os processos de biodegradação. Ainda existem poucos estudos sobre os processos de fotodegradação em ambientes tropicais e, visando contribuir para diminuir esta lacuna, este trabalho estudou um lago natural em uma floresta tropical rodeado de mata nativa, tentando descobrir o papel da radiação na degradação do material orgânico dissolvido de origem alóctone e autóctone. Foram feitos dois experimentos, utilizando a exposição natural de material autóctone, alóctone e do próprio lago. Além disso, foi feito também um outro em uma incubadora com condições controladas e exposição à radiação UV. Para avaliar a qualidade do carbono orgânico dissolvido, foram utilizados diferentes índices baseados no espectro de absorbância e de fluorescência do carbono e, no experimento controlado foi utilizado um teste PARAFAC para verificar a diferença entre a quantidade de dias expostos e o material degradado. No experimento *in situ* foi observado que a variação do material orgânico dissolvido do lago se parecia com o do experimento alóctone, enquanto a variação de valores autóctone era bem distante desses tratamentos. No experimento *em laboratório* os índices, tanto de absorbância quanto de fluorescência, não tiveram diferença entre tratamento e controle. Porém, durante a análise do PARAFAC foi observado que os principais picos presentes na amostra eram de compostos húmicos, sendo que, o componente 2, relativo ao pico C, foi o que mais perdeu fluorescência. No geral, foi observado que o material orgânico da lagoa Carioca é recalcitrante em relação a radiação luminosa.

## Revisão de literatura

O solo do Vale do Rio Doce teve sua formação através de processos desiguais de deposições e erosões que ocorreram no Período Quaternário Superior. Esse processo determinou a irregularidade geomorfológica da região resultando na formação de centenas de lagos. Estes lagos variam bastante de tamanho, podendo apresentar desde alguns metros quadrados até quilômetros quadrados (Méis & Tundisi, 1997). Dentro do trecho médio do Vale do Rio Doce está localizado o Parque Estadual do Rio Doce (PERD), este parque é a primeira unidade de conservação e a maior unidade de floresta atlântica do estado de Minas Gerais, além de integrar a lista de sítios Ramsar (RamsarList, 2011).

O PERD é o sítio número 4 do programa brasileiro de Pesquisas Ecológicas de Longa Duração (PELD). Sendo assim, diversos projetos ecológicos são desenvolvidos dentro do parque desde a implementação do programa no ano de 2000. Dentre esses projetos, é destacado o sub-projeto 1, que tem como foco a ciclagem do carbono em lagos, projeto este coordenado pelo Laboratório de Limnologia, Ecotoxicologia e Ecologia de Ambientes Aquáticos (LIMNEA) em parceria com diversos outros laboratórios. Este estudo tem como principal área de estudo a lagoa Carioca, localizada dentro da área do parque. Importantes contribuições sobre a dinâmica do carbono nesta lagoa já foram publicadas, como exemplo, um fluxo negativo de carbono quando ocorre um aumento da concentração de nutrientes na lagoa, porém, quando adicionado matéria orgânica sem o aumento de nutrientes acontece um fluxo positivo de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (Tonetta et al., 2018).

Os ciclos biogeoquímicos exercem um importante papel regulador nos ambientes aquáticas, sendo que, dentre estes ciclos, o ciclo do carbono vem sendo alvo de diversos estudos, pois está relacionado com o aumento de dióxido de carbono dos ambientes e as mudanças climáticas (Houser, 2006). Quando comparados com a atmosfera, os ambientes aquáticos continentais geralmente são supersaturados de carbono, podendo ser grandes emissores ou acumuladores deste carbono, dependendo em grande parte das características da bacia, como a vegetação ao redor e a drenagem de matéria para o lago

(Raymond, 2013). Dentre as formas de carbono em ambientes aquáticos, existem as formas orgânicas e inorgânicas. Particularmente dentre as formas inorgânicas, o equilíbrio e as diferentes espécies-químicas do sistema  $\text{CO}_2$  são bem descritos e suas concentrações, dependendo do pH se dividem entre  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (ácido carbônico),  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonato),  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato) e o  $\text{CO}_2$  livre (dióxido de carbono) (Wetzel, 2001). Por sua vez, as formas de carbono orgânico variam entre diversos compostos proteicos, húmicos, fúlvicos e açúcares, variando assim entre diversos pesos e tamanhos moleculares, comumente referido como matéria orgânica dissolvida (MOD). Esta matéria orgânica tem diversas importâncias para o ambiente, como servir de alimento para os micro-organismos, entrando assim na cadeia alimentar. Além disso, por causa da retenção de radiação gerada pela matéria orgânica dissolvida ela pode controlar o clima do ambiente dependendo do seu tipo e de sua concentração presente no ambiente (Wetzel, 2001, Houser, 2006).

A classificação do carbono orgânico no ambiente aquático pode ser arbitrariamente dividida pelo tamanho das substâncias, sendo o carbono orgânico particulado a fração retida em filtros de  $0,7 \mu\text{m}$  ou  $0,22 \mu\text{m}$  enquanto as substâncias que passam nesses filtros são chamadas de carbono dissolvido. Esta fração dissolvida é a mais presente na maioria das amostras de água (Wetzel, 2001; Weishaar et al., 2003). Outra divisão comumente utilizada é aquela em relação à capacidade das substâncias orgânicas de reagir à radiação, podendo assim, ser dividida em uma fração não cromófora, que não absorve radiação luminosa no espectro ultravioleta (UV) e visível, e outra fração cromófora, que absorve radiação luminosa no espectro UV e visível, comumente referida pela sigla CDOM. Essa absorção da radiação pelo CDOM pode influenciar diversos parâmetros físico-químicos aquáticos como a temperatura, a posição da termoclina, além de proteger o ambiente contra os raios UV, que podem ser danosos (Arrigo, 1996; Walsh et al., 2003; Kraemer et al., 2005). Consequentemente o CDOM influencia parâmetros biológicos, como a posição do fitoplâncton e do zooplâncton na coluna d'água, além de influenciar também o crescimento bacteriano.

O carbono orgânico dissolvido pode ser transformado em carbono inorgânico, efeito este conhecido como mineralização. Existem dois processos

principais que podem modificar o carbono orgânico dissolvido, a biodegradação e a fotodegradação (Dąbrowska, 2004). A biodegradação se caracteriza pela utilização do carbono por micro-organismo, que transformam as moléculas originais de carbono dissolvido, geralmente estas transformações acontecem em vários passos através das ações enzimáticas destes micro-organismos. A biodegradação em ambientes aquáticos depende de diversos fatores, como por exemplo, da qualidade e a quantidade das moléculas orgânicas presentes e das espécies de micro-organismos (Dąbrowska, 2004). A fotodegradação é o outro processo de decomposição do carbono orgânico, que pode ocorrer de forma direta ou indireta. A fotodegradação direta ocorre quando a própria molécula orgânica absorve a energia emitida pelo fóton de luz, dentro do espectro UV e visível (290-750 nm), quebrando-a em moléculas menores ou completamente degradadas, este processo de fotodegradação pode favorecer a biodegradação (Lindell et al., 1995; Reitner et al., 1997; Dąbrowska, 2004; Madsen-Østerbye et al., 2018). O processo indireto ocorre quando a absorção energética por uma molécula produz radicais livres, que, por serem muito reativos, modificam outras moléculas levando-as à degradação (Dąbrowska, 2004).

Dentre as formas de avaliar a qualidade do carbono orgânico, resultante dos processos degradativos, está o uso de índices de absorbância e fluorescência (McKnight et al., 2001; Ohno et al., 2002; Weishaar et al., 2003; Helms et al., 2008) baseados no decaimento exponencial do espectro de absorbância em direção aos comprimentos de onda mais altos (Twardowski et al. 2004), e dos picos e espectro de fluorescência. Outra forma de avaliar o carbono orgânico é a utilização das matrizes de emissão e excitação em conjunto com o PARAFAC (Análise de fatores paralelos) para avaliar a qualidade do carbono (Coble, 1996; Stedmon et al., 2003).

### *Índices de absorbância e de fluorescência*

Para a avaliação da qualidade do carbono orgânico são utilizados diversos índices que se baseiam no espectro de absorção de luz e de fluorescência. Estes índices se baseiam em uma característica geral do espectro

de absorvância, que é o seu decaimento exponencial na região UV dos comprimentos de onda (Bricaud et al., 1981; Twardowski et al., 2004). Dentre os índices de absorvância existentes os mais utilizados são o  $Su_{254}$  (Specific UV Absorbance at 254nm), Slope Ratio (Sr) e os Slopes nos intervalos de comprimento de onda 275-295 nm e 350-400 nm. Além desses índices existem ainda o M (indicador de tamanho molecular) (Strome & Miller, 1978), os índices baseados em proporções de absorvâncias específicas e o slope 300 nm até 700 nm (Haan et al., 1982; Helms et al., 2008).

O  $Su_{254}$  é calculado a partir da divisão da absorvância específica em 254nm pela quantidade de carbono orgânico dissolvido na amostra (Weishaar, 2003). Em experimentos utilizando  $^{13}C$ , este índice teve uma alta correlação com a presença de compostos aromáticos e húmicos dentro do pool de carbono dissolvido orgânico (Weishaar, 2003). Em alguns ambientes pode ser utilizada a absorvância em 280nm corrigida pelo COD (carbono orgânico dissolvido), sendo também relacionada a presença de compostos aromáticos e húmicos (Chin et al., 1994; Weishaar et al., 2003). Outro índice utilizado para avaliar a qualidade do COD são os slopes 275-295 e 350-400, que são as inclinações das retas, após a logaritmização dos valores do espectro de absorvância da amostra (Chin et al., 1994; Helms et al., 2008). O Sr (Slope Ratio) é um índice calculado pela divisão do  $S_{275-295}$  sobre o  $S_{350-400}$  e que está relacionado com o peso molecular do material orgânico e o fotobranqueamento (Helms et al., 2008).

Além dos índices de absorvância, índices de fluorescência são utilizados para analisar a qualidade do carbono orgânico. Dentro dos índices que utilizam a fluorescência, destacam-se o índice de humificação (HIX), índice de fluorescência (FI) e o índice biológico (BIX). O HIX é calculado a partir da área abaixo do espectro de emissão em 435-480 nm dividido pela área do pico à 300-345nm mais a área de 435-480 nm de emissão no comprimento de excitação de 254nm, sendo um indicador do conteúdo de substâncias húmicas, expressando portanto a relação quanto maior a quantidade de ácidos húmicos (Ohno et al., 2002). O FI Trata-se da proporção da emissão do espectro 470 nm sobre 520 nm obtido no comprimento de excitação de 370 nm e que demonstra a contribuição relativa terrestre e microbiana para o total de matéria orgânica (McKnight et al., 2001; Cory et al., 2010). O índice biológico é a taxa de emissão

em 380nm em excitação de 310nm, dividido pela emissão de 430nm em excitação de 310nm, este índice é relacionado com uma alta produtividade de carbono autóctone (Huguet et al., 2009).

## *PARAFAC*

Trata-se de uma análise multiparamétrica de decomposição e que é muito utilizada para matrizes de fluorescência, que contém valores de emissão e excitação em um espectro de comprimentos de ondas, gerando assim três valores: um de comprimento de onda de emissão, um de comprimento de onda de excitação e um de fluorescência. É na verdade uma análise que pode ser comparada à uma PCA (análise de componente principal) bilinear, porém com um agrupamento mais amplo de diversas amostras, mostrando uma identificação de padrões dentro destas amostras (Bro, 1997).

Quando utilizado em análises ambientais, alguns tratamentos devem ser feitos com a matriz de fluorescência, estes tratamentos constituem as correções de Rayleigh, Raman e Inner-filter. A correção de Rayleigh e Raman é relacionada ao espalhamento causado por partículas pequenas que tem uma alta absorção da fluorescência, dificultando a precisão do modelo em analisar outras partículas, que são as de interesse (Bahram et al., 2006). O efeito de Inner-filter é a perda de fluorescência causada por uma relação não-linear entre a excitação e emissão pela fluoróforo de uma amostra e que precisa ser corrigida essa relação durante o PARAFAC (Gu e Kenny, 2009).

Após passar pelas correções, são montadas matrizes de emissão-excitação (EEMs) relacionadas aos padrões de absorção específica em cada fluorescência observados dentro das amostras. Estas matrizes EEMs tem picos em determinados comprimentos de onda, que, quando combinados, estão relacionados com substâncias presentes nas amostras. Alguns exemplos de picos em EEMs foram identificados por Coble em 1996, em um dos primeiros e mais importantes trabalhos utilizando estas matrizes, estes picos estavam relacionados às substâncias húmicas (Pico A, M e C) e de aminoácidos específicos (B e T). A confiança dessas matrizes EEMs é demonstrada pela

adequação do modelo as amostras e do splithalf, que é a divisão do modelo PARAFAC em dois modelos e a comparação para ver se os dois são relacionados (Bro, 1997).

### *Objetivo*

Este trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos da radiação, em dois experimentos um *in situ* e um *em laboratório*, no processo de degradação da matéria orgânica dissolvida na lagoa Carioca localizada no Parque Estadual do rio Doce. Este efeito de degradação será avaliado usando os índices de absorbância e de fluorescência.

### *Hipótese e previsão*

A matéria orgânica dissolvida da lagoa Carioca será degradada ao longo do tempo pela exposição à radiação luminosa, sendo assim, é esperado que os índices variem ao longo do tempo. É esperado uma maior modificação do tratamento alóctone, por ser menos recalcitrante, quando comparado com os outros tratamentos do experimento *in situ*. Em relação ao experimento em laboratório é esperado que ocorra uma mudança rápida na matéria orgânica e que os compostos húmicos, principalmente os de origem alóctone, sejam os mais afetados pela exposição à luz UV.



## Introdução

O Material Orgânico Dissolvido (DOM) é uma mistura de diferentes moléculas menores que 0,7  $\mu\text{m}$  (Wetzel, 2001) e que pode ser de origem autóctone, ou seja, produzida pelo próprio ambiente, ou de origem alóctone, produzido externamente e transportado pela chuva, ventos ou por lençóis freáticos. A matéria orgânica autóctone é originária dos organismos fotossintetizantes aquáticos, e seus compostos são liberados através da morte celular ou da herbivoria. Geralmente esses compostos têm um baixo peso molecular quando comparado com os compostos alóctones (Bertilsson & Jones, 2003). Vale salientar ainda que a origem da matéria orgânica influencia no metabolismo bacteriano do carbono orgânico dissolvido (Lennon, 2005). Entre as moléculas do DOM estão açúcares, aminoácidos, ácidos carboxílicos e os ácidos húmicos e fúlvico. Estes últimos são compostos químicos relacionados com a decomposição de restos vegetais com características cromóforas, sendo os responsáveis pela cor castanha em lagos e fazendo parte da matéria orgânica dissolvida colorida (CDOM) (Thomas, 1997).

O acúmulo de CDOM em lagos, principalmente nos lagos pequenos, pode causar o escurecimento da água, efeito esse conhecido como “brownification” (Graneli, 2012). Como consequência do acúmulo de substâncias orgânicas e do escurecimento é observada uma menor penetração de luz no ambiente. Entre outros efeitos do acúmulo dessas substâncias estão os estresses oxidativos nos organismos presentes, mudanças em processos metabólicos como a respiração e a produção primária e mudanças nos padrões de estratificação química e térmica, além de diferenças na dinâmica do oxigênio e mudanças na temperatura da água (Ask et al., 2009; Kritzberg et al., 2014; Kraemer et al., 2015; Willianson et al., 2015; Saebelfed et al., 2017). Entre as causas do acúmulo de material orgânico nos lagos estão as mudanças climáticas e consequentes mudanças no regime de precipitação e do carreamento de material alóctone para os lagos (Ask et al., 2009; Sadro & Melack, 2012; Willianson et al., 2015).

A concentração de DOM é heterogênea e pode variar tanto temporalmente como espacialmente dentro de um mesmo ambiente aquático, visto que esta concentração é influenciada pelo regime de carreamento para

esses ambientes e pela proximidade da margem. Um bom exemplo da variação de DOM são os rios e lagos da região amazônica, nos quais as maiores concentrações ocorrem no período de cheia quando estes ambientes invadem as florestas circundantes trazendo o material alóctone para o lago (Amaral et al., 2013). A produção fitoplanctônica também pode variar pelo excesso ou limitação de luz e nutrientes causando variações na quantidade de material orgânico. Para avaliar sua importância, estima-se que o carbono orgânico dissolvido (COD) aquático está em igual magnitude ao CO<sub>2</sub> na atmosfera (Suhett et al., 2006; Farrington, 1992).

O material orgânico que entra em um ambiente pode ser degradado por bactérias heterotróficas e utilizado por produtores primários na forma de carbono inorgânico. Em adição à degradação microbiana, diversas moléculas constituintes do COD são capazes de absorver energia luminosa, ou seja, são cromóforas. Estas moléculas podem passar por uma transição eletrônica, podendo se tornar instáveis e reagir com outras moléculas ou serem degradadas liberando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) ou monóxido de carbono (CO). Além da mineralização, a luz solar pode reagir com o COD e produzir espécies reativas de oxigênio, o que pode causar a oxidação das moléculas orgânicas (Dąbrowska, 2004; Suhett et al., 2006). Finalmente, a quebra de moléculas pela fotodegradação pode facilitar o processo da biodegradação (Amon & Benner, 1994; Madsen-Østerbye et al., 2018). Estes aspectos demonstram o papel chave da radiação no processo de degradação.

Uma parte da radiação solar que atravessa a atmosfera é absorvida ou refletida por partículas. Esta absorção de radiação pela atmosfera pode modificar não só a intensidade da luz, mas também a qualidade dela (Kirk et al., 1994). Esta radiação absorvida ou refletida pode atingir a superfície de forma difusa. Tanto a radiação direta como a difusa podem atingir um corpo hídrico, porém parte da radiação é refletida pelo próprio corpo hídrico. A quantidade de luz refletida pelo corpo hídrico é dependente de diversos fatores, entre eles o ângulo de incidência solar (albedo) que provoca uma variação diária da penetração da radiação nos corpos hídricos (Kirk et al., 1994).

O espectro da radiação luminosa que participa da fotodegradação pode ser dividido em luz UV-A (320nm-400nm), UV-B (280nm-320nm) e PAR (400nm-700nm), sendo que, o espectro de luz ultravioleta, por ser mais energético, tem

uma grande participação no processo de fotodegradação (Cooke et al., 2006; Williamson et al., 2010). A fotodegradação pela luz UV pode ser sinérgica com a biodegradação e acelerar e melhorar a degradação do material orgânico dissolvido aumentando o crescimento das bactérias (Lindell et al., 1995; Reitner et al., 1997; Madsen-Østerbye et al., 2018), porém, existe um balanço dos efeitos da luz UV sobre as bactérias, pois esta faixa do espectro da luz pode ser danosa à esses organismos (Tranvik et al., 2000; Tranvik & Bertilsson, 2001; Amado et al., 2014).

Com a crescente preocupação com as mudanças climáticas, diversos trabalhos sobre a fotodegradação vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas. Porém, estes trabalhos estão concentrados em ambientes temperados, oceânicos e amazônicos (Amaral et al., 2013; Selvan et al., 2017), e pouco vem sendo analisado e discutido sobre os outros ambientes tropicais, sendo que a importância destes outros ambientes ainda não está clara (Lewis, 2000).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as mudanças nas características ópticas inerentes da água de um lago natural tropical durante período chuvoso (verão) após exposição à radiação solar (*in situ*) por 58 dias e de forma artificial pela exposição à radiação UV (*laboratorial*). Foram também comparadas as características da fotodegradação entre duas fontes distintas de DOM neste lago: alóctone - mata atlântica e autóctone – fitoplâncton. Neste experimento pretendemos contribuir para o entendimento das seguintes questões: i) Como é a fotodegradação em lagos tropicais? li) Qual a diferença entre a fotodegradação de material autóctone e alóctone? lii) Como o material orgânico dissolvido é modificado pela luz UV?

## Materiais e Métodos

### *Área de estudo*

O Parque Estadual do Rio Doce (PERD) está localizado na região leste de Minas Gerais nas proximidades da região conhecida como Vale do Aço, suas coordenadas centrais são 19°38'S; 42°32'O (Figura 1a). Este parque é o maior remanescente de Mata Atlântica no estado de Minas Gerais, sua área total é de

aproximadamente 36.000 hectares, sendo que a área coberta por lagos é de 3.500 hectares (Petrúcio & Barbosa, 2004). A lagoa Carioca se localiza na região sul do PERD, seu ponto central tem as coordenadas de 19°45'S; 42°37'O (Méis & Tundisi, 1997) (Figura 1b).

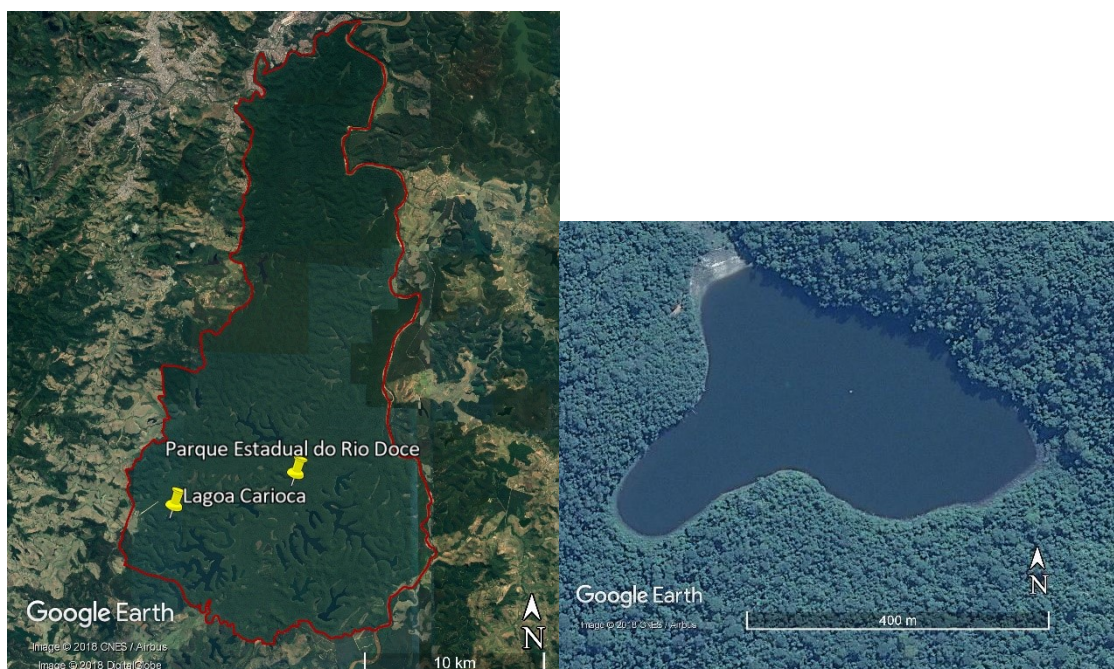


Figura 1. Fotografia de satélite do Parque Estadual do Rio Doce. B: Fotografia de satélite da lagoa Carioca.

A lagoa Carioca possui 14,1 ha de área e 1.718 m de perímetro; é totalmente circundada por mata atlântica, com profundidade média de 4,76 m e profundidade máxima de 11,8 m (Bezerra-Neto et al., 2010), porém essa lagoa nos últimos anos tem tido volume de água reduzido (figura 2). O estado trófico da Carioca é mesotrófico, tendo um padrão de estratificação do tipo monomítico-quente, (Barbosa & Padisák, 2002; Petrucio & Barbosa, 2004), com atelomixia parcial, no qual, a grande variação diurna de temperatura é tão importante quanto a variação sazonal para a distribuição das variáveis abióticas e dos organismos (Barbosa & Padisák, 2002). Durante o período de mistura ocorre um enriquecimento do epilímnio pelo material orgânico e nutrientes localizados no hipolímnio (Brighenti et al., 2015). Em um experimento piloto foi obtido um valor de 9,4 mg/L de carbono orgânico total e um SUVA de 11 L.mgC<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.



Figura 2. Fotografia de satélite da variação do volume de água da lagoa Carioca com diferença de 3 anos. Pode-se observar um aumento da margem, resultante da diminuição do volume de água.

### *Coleta e análise de dados do experimento in situ*

O experimento de fotodegradação foi realizado com três tratamentos (LAGO, DOM-ALÓCTONE, DOM-AUTÓCTONE) e um controle ao longo de 58 dias, durante período de chuva e de estratificação térmica do lago (março e maio de 2018). A radiação solar na faixa fotossinteticamente ativa (PAR: 400-700 nm) foi medida utilizando sensor HOBO UA-022 a cada 15 minutos. Os dados coletados foram convertidos para  $\mu\text{mol photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (Long et al, 2012), e então foi calculada a radiação PAR incidente durante o experimento.

Para o tratamento LAGO foi coletada água do hipolímnio. Esta profundidade para coleta de água foi escolhida porque durante o período de estratificação térmica (verão) a matéria orgânica dissolvida presente no epilímnio se encontra bastante fotodegradada com a alta incidência de radiação solar durante o verão. Dessa forma, a matéria alóctone fresca carregada pelas chuvas neste período entra no ambiente e é armazenada no hipolímnio por diferença de temperatura (Reynolds, 2009), onde permanece depositada até a circulação do lago no inverno (período de seca).

O tratamento DOM-AUTÓCTONE foi obtido através de uma cepa de cianobactéria (*Merismopedia* sp.) isolada da lagoa Carioca e mantida no banco

de algas do Laboratório LIMNEA - UFMG. Durante seu crescimento, a cianobactéria foi mantida inoculada em um meio de crescimento ASM-1 e em ambiente controlado (21 °C, iluminação e aeração constantes por 24 horas e utilização de filtro de 0,22 µm no aerador para evitar contaminação). Após 1 semana de crescimento o meio com a cianobactéria foi filtrado em filtros de 1,22 µm e 0,22 µm respectivamente e foi medido o espectro de absorvância do meio de crescimento sem a cianobactéria para correções.

Para a obtenção da matéria orgânica dissolvida alóctone (tratamento DOM-ALÓCTONE) foram coletadas folhas e restos orgânicos da serapilheira na região próxima à margem da lagoa. As folhas foram maceradas em um cadinho com água destilada. A água concentrada com o material alóctone foi filtrada no filtro de 0,22 µm e utilizada no experimento de fotodegradação.

Para padronização da concentração, amostras das fontes autóctone e alóctone foram analisadas no analisador de carbono total (TOC-5000 Shimadzu) antes da incubação *in situ* e suas concentrações foram padronizadas para 10 ± 0,5mg/C.L. O TOC mede o carbono total dissolvido através da combustão em alta temperatura e posterior detecção por infravermelho. Este sistema mede também o carbono inorgânico pela acidificação da amostra e posterior aquecimento e detecção de CO<sub>2</sub>.

Para evitar a contaminação todos os materiais e vidrarias utilizadas foram previamente lavados em banho ácido com HCL 10% durante 24 horas e irradiados com UV-C por 15 minutos.

Os tratamentos LAGO, DOM-AUTÓCTONE, DOM-ALÓCTONE e os controles foram colocados aleatoriamente, em triplicata, em frascos de quartzo pré-lavados, os quais foram deixados dentro de cestas com flutuador na sub superfície da lagoa e, portanto, sujeitos a radiação PAR, UV-A e UV-B. Cada frasco possui capacidade de 100±5mL e foi conferido a ausência de bolhas de ar dentro deles no momento da incubação.

Foram coletados de cada tratamento três amostras de DOM inicial e todos os tratamentos foram incubados aleatoriamente ao mesmo tempo. Os frascos foram deixados sob exposição à radiação natural durante o período de 58 dias, sendo coletados 3 frascos de cada tratamento mais 1 frasco de cada controle a cada 15 dias de exposição a luz.

O tratamento CONTROLE (frascos escuros) foi a repetição de cada um dos outros tratamentos, porém os frascos foram cobertos com papel alumínio para evitar qualquer incidência de radiação.

Após coleta as amostras foram analisadas no analisador de carbono total (TOC) e calculadas as concentrações de carbono orgânico e inorgânico. Foi verificado se ocorreu mudança das moléculas de carbono do CDOM com o uso de métricas específicas obtidas da curva de espectrometria (Shimadzu Inc.) das absorvâncias de 250nm até 700nm com varreduras de 0,5nm em 0,5nm, usando uma cubeta com 5 cm de passo óptico. Todos os valores foram corrigidos subtraindo os valores de absorvância de cada comprimento de onda pelo valor de 700nm para eliminar ruídos de leitura. Além disso, os valores do material autóctone foram corrigidos subtraindo o espectro do meio de crescimento (ASM-1). Utilizando a curva de absorvância foi calculado o coeficiente de absorção (aCOD-C) utilizando a equação  $aCOD-C = 2,303A(\lambda)/r$  (Kirk, 1994), sendo  $A$  a absorvância específica de um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) e  $r$  o tamanho do passo óptico da cubeta, e este coeficiente de absorção foi utilizado para os outros cálculos. Usando o logaritmo natural do coeficiente de absorção foram calculados a inclinação linear da absorção de 275-295nm ( $S_{275-295}$ ) e de 350-400nm ( $S_{350-400}$ ), dividindo-se o  $S_{275-295}$  pelo  $S_{350-400}$  é calculado o slope ratio (Sr) que tem uma correlação negativa com o peso molecular dos compostos da matéria orgânica dissolvida (Helms et al., 2008; Cook et al., 2017). Foi calculado também o  $Suva_{254}$  se dividindo o coeficiente de absorvância de 254nm pela concentração do carbono orgânico dissolvido, valor esse que é relacionado aos compostos aromáticos e hidrofóbicos da água (Weishaar et al., 2003; Chowdhury, 2013; Spencer et al., 2012; Hansen et al., 2016). Por último, foi dividido o coeficiente de absorvância de 250nm pelo coeficiente de absorvância de 365nm, calculando o índice M, estes valores são altamente relacionados com tamanho molecular (Haan et al., 1982).

### *Coleta e análise dos dados para o experimento em laboratório*

Um segundo experimento foi a exposição da água do hipolímnio à radiação UV em laboratório, sendo esta água coletada em setembro de 2018 durante o início da estratificação do lago. A água foi filtrada em filtros de 0.45  $\mu$ m



e posteriormente em 0.22  $\mu\text{m}$ , em seguida, incubada em 24 tubos de quartzo previamente limpos com HCL 10% e autoclavados, sendo dividido o tratamento do controle, configurada para 14 horas de exposição à luz diariamente (adaptado de: Madsen-Østerbye et al., 2018; Hansen et al., 2016; Helms et al., 2008) além de se manter a 23° C para evitar degradação por altas temperaturas. Na incubadora foram colocadas duas lâmpadas de emissão UV, sendo esses comprimentos de onda da faixa UV um dos mais importantes para a fotodegradação (Mopper & Kieber, 2000). A emissão UV em 320nm das lâmpadas foi medida com um radiômetro (Biospherical, BIC2104P), sendo que as lâmpadas juntas emitem aproximadamente 3.20  $\mu\text{Watts/cm}^2/\text{nm}$ . Esta emissão foi comparada com a emissão UV, medida durante as coletas, da profundidade específica onde estava o experimento *in situ*, a média das medidas foi de 2.80  $\mu\text{Watts/cm}^2/\text{nm}$ . Foram coletadas em triplicata tanto o tratamento quanto o controle a cada 98 horas de exposição, durante 4 semanas de experimento, totalizando 392 horas.

As análises de CDOM e DOC foram feitas da mesma forma que no experimento *in situ*. Também foi realizado espectro de fluorescência (Varian Cary Eclipse) de excitação entre 250nm e 400nm, e emissão de 300nm até 530nm. O mesmo espectro foi feito para água Milli-Q, e a partir deste espectro foram feitas as correções do branco, além das correções de espalhamento de Rayleigh, Raman e Inner-Filter, montando assim, uma matriz de excitação e emissão (EEM) (Bahram et al., 2006; Murphy et al., 2010; Murphy et al., 2013; Kothawala et al., 2013; Massicote, 2017; Mathias & Daniel, 2018). Além disso foram calculados os índices biológicos, de humificação e de fluorescência (Ohno, 2002; Mcknight et al, 2001; Massicote, 2017; Mathias & Daniel, 2018).

### *Análise estatísticas dos dados*

Para o experimento *in situ* foi utilizado o programa R statistics (R core team, 2018). Foi criado um modelo linear generalizado (GLM) para cada índice de espectrometria em interação com o tempo de exposição, o tipo de tratamento e o controle, interação é quando uma variação é explicada pelo conjunto dos fatores, não, necessariamente, explicado apenas por um fator. Foi verificado através de um ANOVA com teste-F a significância do modelo ( $p\text{-valor}<0,05$ ),



caso a interação não fosse significativa o modelo foi simplificado, retirando a maior interação ou maior valor-p, até restarem somente as interações significativas de cada modelo. Além disso, foi feita uma análise de contraste dos modelos usando o teste-t de Tukey para verificar se os tratamentos foram diferentes em relação a cada índice. Esta análise foi feita usando o pacote lsmeans (Lenth, 2016) no R. A dispersão dos modelos foi observada e não foi necessário fazer nenhuma correção.

Para a análise do experimento laboratorial, da mesma forma que o experimento *in situ*, foram feitos modelos lineares com os índices de espectrometria e de fluorescência para verificar a existência de diferenças entre tratamento com o controle e a variação destes ao longo do tempo. Além disso, foram utilizados os pacotes eemR (Massicote, 2017) e staRdom (Mathias & Daniel, 2018). Com esses dois pacotes foi feito o PARAFAC (Bro, 1997; Yu et al., 2015) do experimento, sendo que, foi escolhido o modelo de PARAFAC em que a adequação e o splithalf fosse maior que 0.90. Utilizando artigos relacionados e o banco de dados Openfluor (disponível em: <https://openfluor.lablicate.com>; Murphy et al., 2013) procurou-se picos de emissão e excitação próximos aos localizados pelo PARAFAC, tentando assim, identificar os compostos, a quantidade de cada composto em relação ao tratamento e o controle foi comparada, a fim de identificar se houve modificação de algum composto com relação ao tratamento.

## Resultados

### *Fotodegradação da matéria orgânica dissolvida in situ*

A radiação PAR variou durante o período do experimento de tal modo que a média de radiação durante o período diurno foi de  $950,9 \mu\text{mols photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Em relação ao acúmulo de radiação, até o dia 23/03/2018 foram acumulados  $6,13 \cdot 10^8 \mu\text{mols photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , na segunda coleta no dia 07/04/2018 foram acumulados  $1,09 \cdot 10^9 \mu\text{mols photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , na terceira coleta no dia 22/04/2018 foram acumulados  $1,61 \cdot 10^9 \mu\text{mols photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , e no último dia de coleta (04/05/2018)  $1,97 \cdot 10^9 \mu\text{mols photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , A média de acúmulo entre cada coleta foi de  $4,92 \cdot 10^8$ .

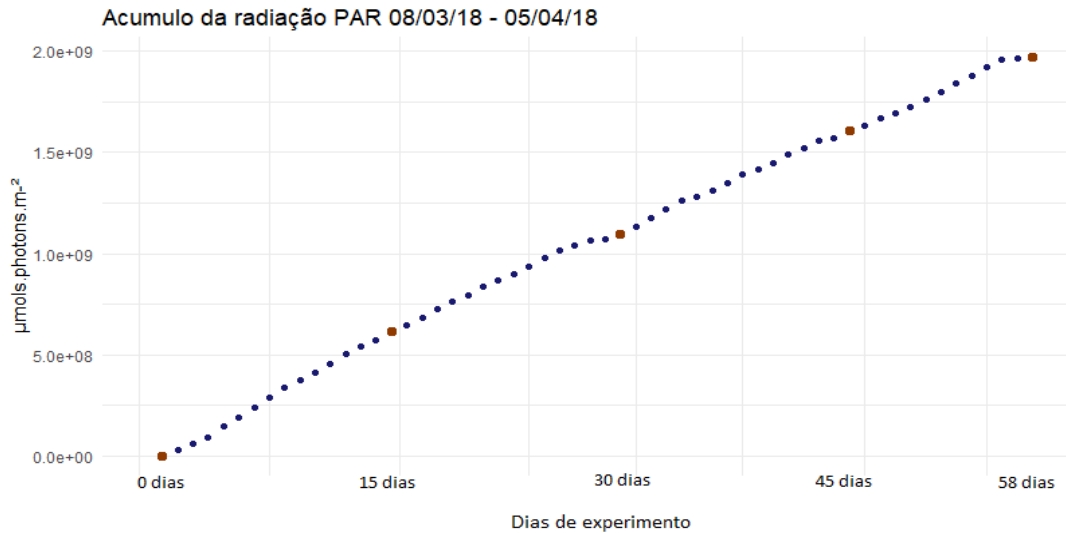


Figura 3. Acúmulo da radiação PAR em  $\mu\text{mols.photons.m}^{-2}$  durante o experimento.

Foi observada uma variação ao longo do tempo no espectro de absorvância de todos os tratamentos. É observável um decréscimo do espectro absorvância nos tratamentos LAGO (Figura 4a) e DOM-ALÓCTONE (Figura 4c), enquanto no tratamento DOM-AUTÓCTONE (Figura 4b) a variação do espectro em função do tempo é mais variável em relação ao espectro inicial, sendo também um pouco diferente do padrão exponencial clássico, espectros diferentes como esse são observados em lagos dominados por fitoplânctons (Zhang et al., 2007).

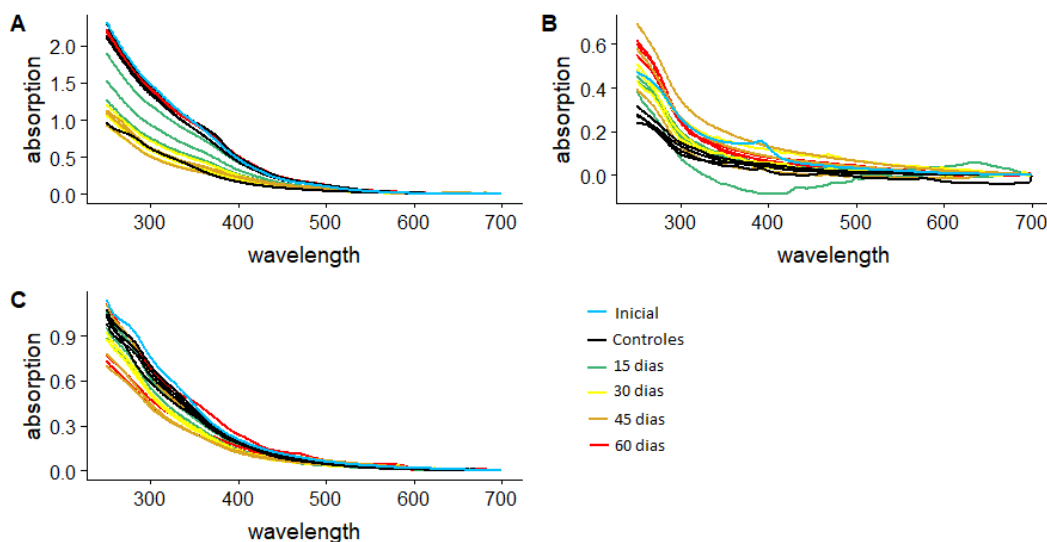


Figura 4. Espectro de absorvância do experimento. A) Espectro do hipólímnio do lago. B) Espectro do tratamento DOM-AUTÓCTONE. C) Espectro do tratamento DOM-ALÓCTONE. Azul-claro: Absorvância inicial; Preto: Controles; Verde: 15 dias; Amarelo: 30 dias; Bege: 45 dias; Vermelho: 60 dias.

Considerando as análises dos índices de espectrometria, o  $S_{275-295}$  teve uma diferença significativa entre os tratamentos ( $F=21,55$ ,  $gl=41$ ,  $p<0,001$ ), aumentando ao longo do tempo para os tratamentos LAGO e DOM-ALÓCTONE, enquanto o  $S_{350-400}$  a interação entre dia, tratamentos e controle foi significativa, diminuindo ao longo do tempo para os tratamentos LAGO e DOM-ALÓCTONE ( $F=7,70$ ,  $gl=34$ ,  $p=0,001$ ). Em ambos os slopes a análise de contraste não diferenciou o LAGO do DOM-ALÓCTONE ( $S_{275-295}$ ,  $p=0,690$ ;  $S_{350-400}$ ,  $p=0,347$ ), porém ambos foram diferentes do DOM-AUTÓCTONE ( $p<0,001$ ). O índice Sr apresentou a interação significativa entre os dias, o tratamento e o controle ( $F=12,26$ ,  $gl=38$ ,  $p<0,001$ ), aumentando ao longo do tempo para os tratamentos LAGO e DOM-ALÓCTONE, o contraste desse índice não diferenciou os tratamentos LAGO e DOM-ALÓCTONE ( $p=0,996$ ), porém estes dois foram diferentes do DOM-AUTÓCTONE ( $p<0,001$ ). Salienta-se que de todas as análises do Sr foi removido o valor inicial do tratamento DOM-AUTÓCTONE, pois esse era muito superior quando comparado com os outros valores. O  $Su_{254}$  foi variável de acordo com a interação do dia, tratamento e controle ( $F=8,22$ ,  $gl=35$ ,  $p=0,001$ ), diminuindo ao longo do tempo. Em relação a análise de contraste do  $Su_{254}$ , o índice do LAGO não foi diferente do tratamento DOM-ALÓCTONE ( $p=0,19$ ), sendo o DOM-AUTÓCTONE diferente de ambos ( $p<0,001$ ). Foi observado uma variação significativa do índice M entre os tratamentos ( $F=4,74$ ,  $gl=48$ ,  $p=0,013$ ). A análise de contraste separou o tratamento DOM-AUTÓCTONE do LAGO ( $p=0,008$ ), porém não diferenciou o tratamento DOM-ALÓCTONE do LAGO nem do DOM-AUTÓCTONE ( $p=0,712$ ;  $p=0,073$ ) (Figura 5; Tabela 1).

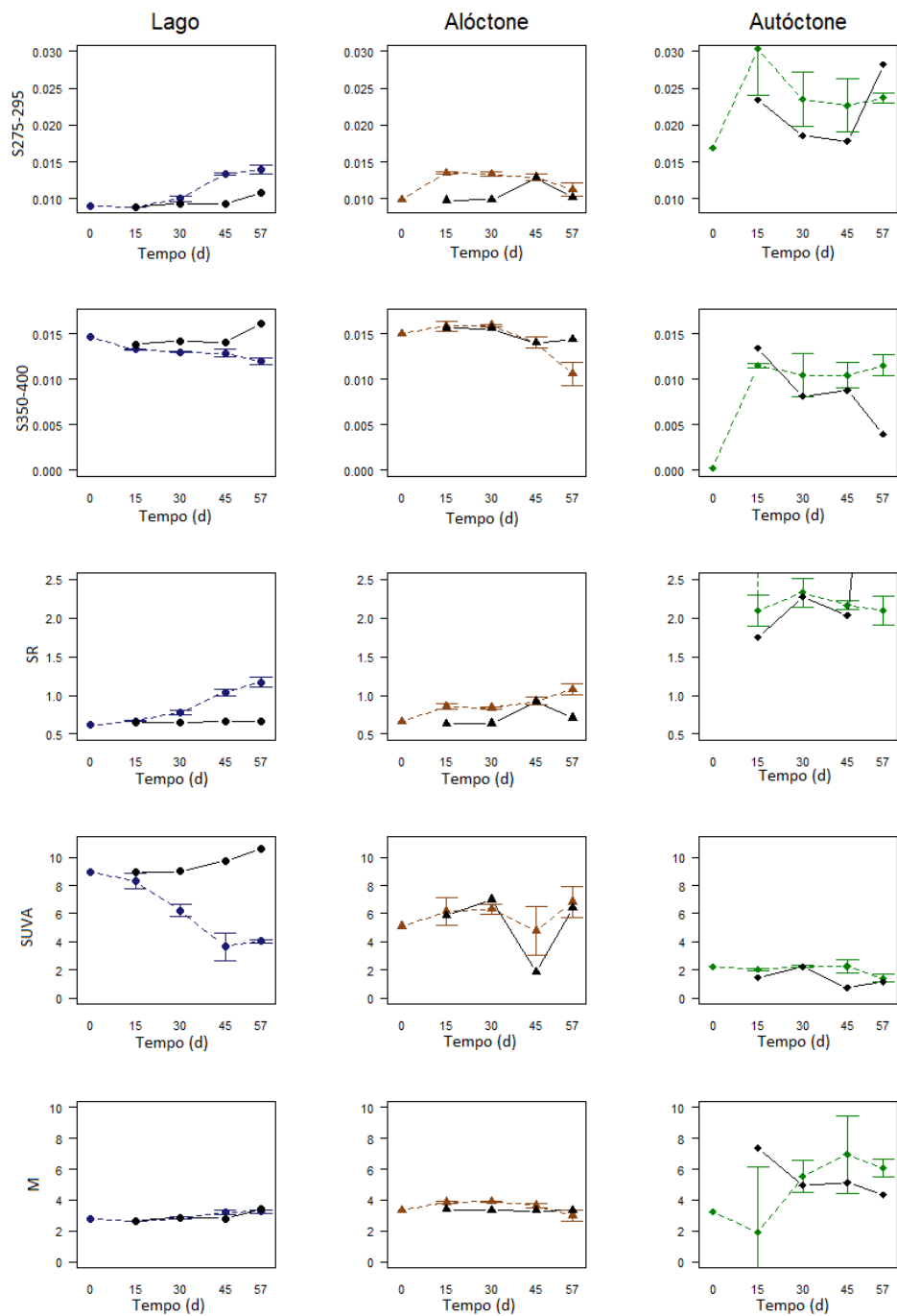


Figura 5. Variação da qualidade da matéria orgânica dissolvida colorida no experimento in situ em relação ao tempo de exposição à luz, sendo que em marrom o tratamento DOM-ALÓCTONE, em azul o LAGO e em verde o DOM-AUTÓCTONE, e em preto estão os respectivos controles.

Tabela 1: Média dos índices de absorvância ( $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ ,  $S_r$ ,  $S_{uva254}$  e  $M$ ) ao longo do experimento para os tratamentos LAGO, DOM-Alóctone e DOM-Autóctone

Tratamento	Dia	$S_{275-295}$ ( $nm^{-1}$ )	$S_{350-400}$ ( $nm^{-1}$ )	$S_r$	$S_{uva254}$ ( $L.mgC^{-1}.m^{-1}$ )	$M$
LAGO	Inicial	0,00906	0,01462	0,61971	8,93540	2,79805
	15 dias	0,00888	0,01325	0,67068	8,31887	2,64113
	30 dias	0,01005	0,01297	0,77536	6,21207	2,83254
	45 dias	0,01333	0,01286	1,03953	3,65196	3,20909
	58 dias	0,01394	0,01194	1,17014	4,03134	3,26188
DOM-Alóctone	Inicial	0,00984	0,01498	0,65669	5,09183	3,31977
	15 dias	0,01345	0,01582	0,85483	6,15308	3,86135
	30 dias	0,01332	0,01586	0,83941	6,30351	3,90816
	45 dias	0,01293	0,01399	0,92695	4,79360	3,64041
	58 dias	0,01122	0,01057	1,07598	6,84104	3,00938
DOM-Autóctone	Inicial	0,01686	0,00025	6,62875	2,24199	3,23973
	15 dias	0,03035	0,01151	2,09812	2,03493	1,94171
	30 dias	0,02346	0,01045	2,32721	2,24945	5,52875
	45 dias	0,02266	0,01040	2,16706	2,25672	6,95354
	58 dias	0,02368	0,01150	2,09664	1,42825	6,08591

### Fotodegradação da matéria orgânica dissolvida em laboratório

O decaimento do espectro de absorvância do experimento de exposição à luz UV ao longo do tempo está demonstrado na figura 6, assim como a diferença entre o controle e o tratamento, sendo que o espectro do controle sempre está acima do espectro do tratamento (Figura 6).

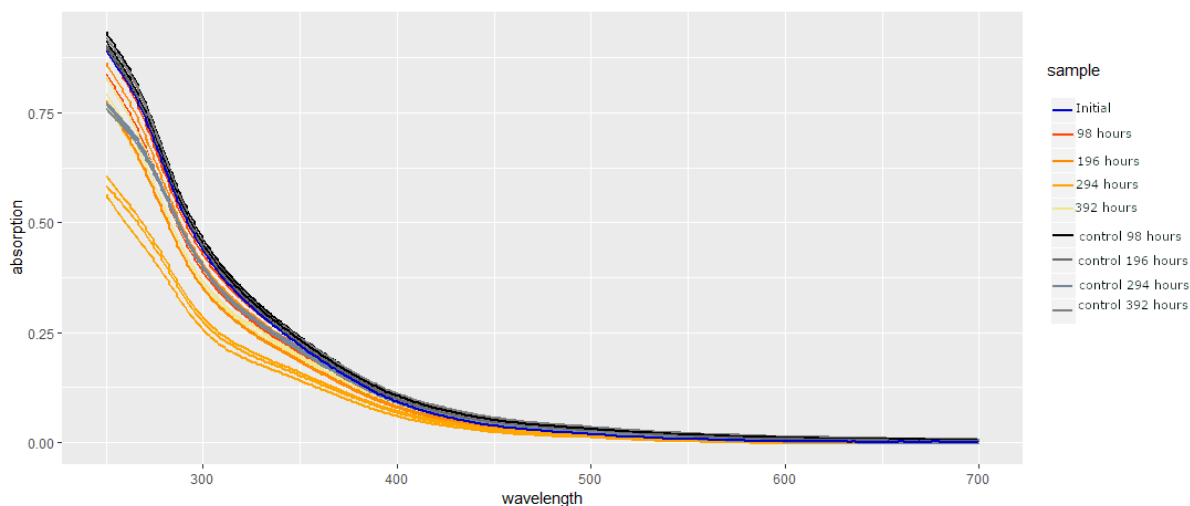


Figura 6. Espectro de absorvância do experimento *em laboratório*. Amostra inicial em azul, tratamentos em escala de laranja e controles em escala de cinza.

Em relação aos índices de absorvância e fluorescência, no  $S_{275-295}$  foi observado uma diferença entre tratamento e controle ( $F=35,07$ ,  $gl=22$ ,  $p<0,001$ ), porém não houve uma variação do experimento ao longo do tempo ( $F=0,14$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,70$ ), também não houve uma interação entre tratamento e controle ( $F=0,30$ ,  $gl=21$ ,  $p=0,584$ ). No  $S_{350-400}$  não se observou diferença entre o tratamento e o controle ( $F=0,47$ ,  $gl=22$ ,  $p=0,498$ ) e nem variação ao longo do tempo ( $F=1,72$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,498$ ). Não foi observado no  $S_r$  variação ao longo do tempo ( $F=1,46$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,240$ ), porém houve uma diferença em relação controle tratamento ( $F=26,85$ ,  $gl=22$ ,  $p<0,001$ ). No  $S_{uva254}$  houve uma diferença entre tratamento e controle ( $F=9,03$ ,  $gl=22$ ,  $p=0,006$ ), porém não houve variação em relação ao tempo ( $F=4,16$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,053$ ). Não foi observado variação no índice M em relação ao tempo ( $F=4,05$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,056$ ) e nem em relação ao controle e tratamento ( $F=0,70$ ,  $gl=22$ ,  $p=0,409$ ). Os índices de humificação (HIX), fluorometria (FI) e biológico (BIX) não variaram ao longo do tempo ( $F=1,05$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,316$ ;  $F=0,05$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,826$ ;  $F=0,64$ ,  $gl=23$ ,  $p=0,431$ ) e nem entre o tratamento e controle ( $F=1,98$ ,  $gl=22$ ,  $p=0,174$ ;  $F=0,00$ ,  $gl=22$ ,  $p=0,998$ ;  $F=2,68$ ,  $gl=22$ ,  $p=0,115$ ) (Figura 7; Tabela 2).

Tabela 2: Média dos índices de absorvância ( $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ , Sr, Suva<sub>254</sub> e M) e de fluorescência (HIX, FI e BIX) ao longo do experimento UV para as amostras do lago e do controle.

Tratamento	Dia	$S_{275-295}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$S_{350-400}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	Sr	Suva <sub>254</sub> ( $\text{LmgC}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )	M	HIX	FI	BIX
CONTROLES	Inicial	0,01864	0,01768	1,05437	4,43820	5,09143	0,77366	1,38777	0,81170
	98 horas	0,01842	0,01658	1,11089	5,00381	4,97969	0,85147	1,31873	0,74175
	196 horas	0,01850	0,01698	1,08946	5,17562	5,07345	0,85087	1,35079	0,70942
	294 horas	0,01758	0,01666	1,05509	4,16922	4,53467	0,84848	1,39730	0,72141
	392 horas	0,01878	0,01641	1,14465	4,82347	4,95696	0,85457	1,24387	0,73100
LAGO-UV	Inicial	0,01864	0,01768	1,05437	4,43820	5,09143	0,77366	1,38777	0,81170
	98 horas	0,01931	0,01629	1,18524	4,76096	4,98758	0,85145	1,23408	0,71596
	196 horas	0,01999	0,01656	1,20737	4,71296	5,12610	0,85452	1,34049	0,62128
	294 horas	0,01968	0,01661	1,18551	3,36352	4,75505	0,81832	1,36324	0,59184
	392 horas	0,01945	0,01641	1,18546	4,26775	4,92097	0,85134	1,35010	0,70004

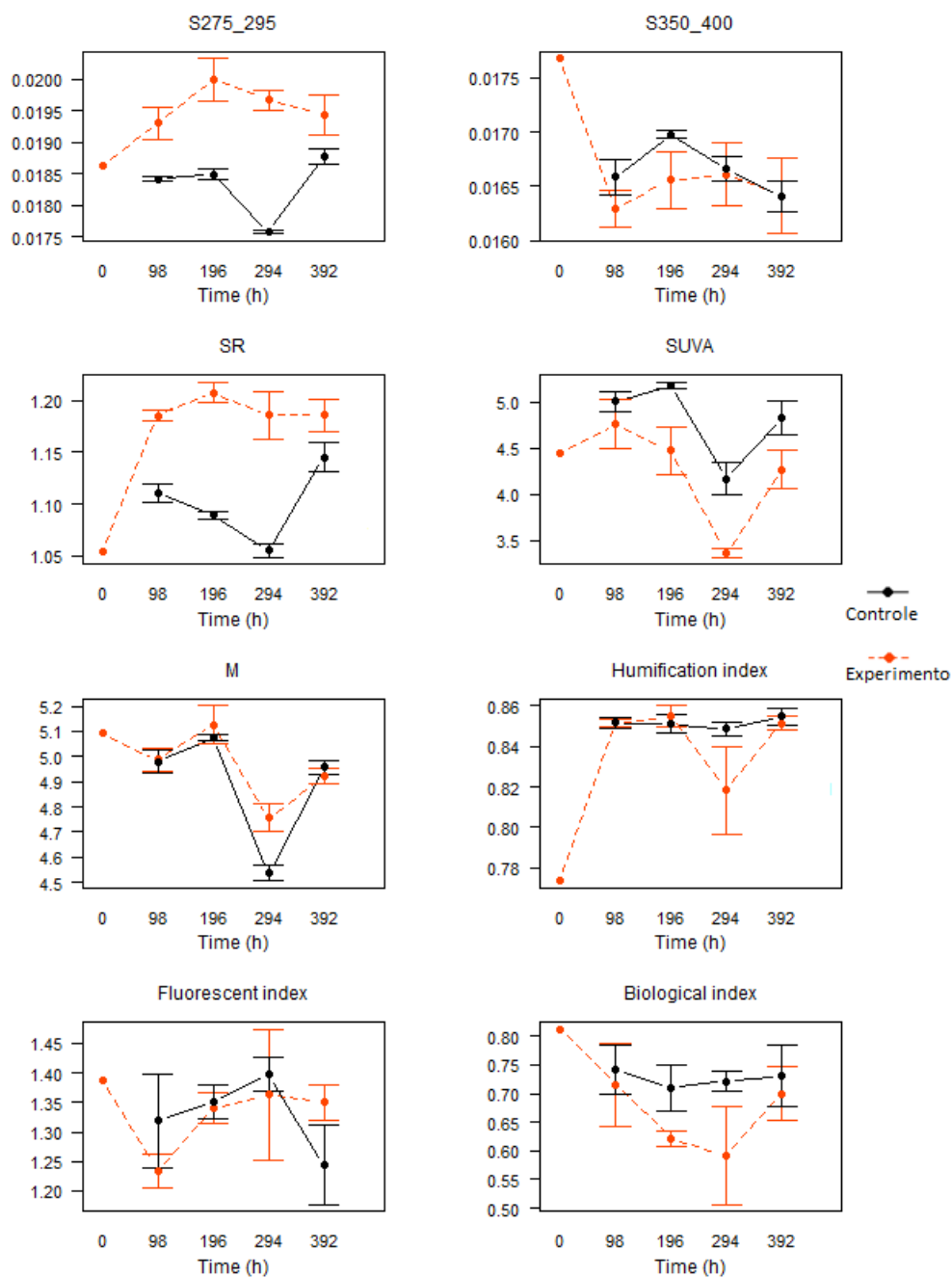


Figura 7. Variação dos índices de espectrometria ( $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ ,  $S_r$ ,  $S_{uva254}$  e  $M$ ) e de fluorescência (HIX, FI e BIX) ao longo do tempo.

Na análise do PARAFAC do experimento foi observada a presença de quatro componentes principais (Fit=0.986, splithalf=0.937). Dentre os compostos do experimento, o componente 1 (C1) teve um pico de excitação próxima a 300nm e um pico de emissão próximo de 400nm. Este componente foi similar ao pico M de fluorescência, sendo caracterizado por substâncias húmicas com



baixo peso molecular e de origem diversa, sendo autóctone ou alóctone (Coble, 1996; Stedmon et al, 2003; Søndergaard *et al*, 2003; Para *et al*, 2010; Fellman et al., 2010; Salve et al, 2012). O componente 2 (C2) teve um pico de excitação próximo aos 340nm e um pico de emissão em 430nm. Este componente foi identificado como o pico C de fluorescência, sendo caracterizado por substâncias húmicas de origem alóctone (Coble, 1996; Stedmon *et al*, 2003; Søndergaard *et al*, 2003; Fellman et al., 2010; Para *et al*, 2010). O componente 3 (C3) teve um pico de excitação próximo aos 270nm e outro pico de excitação próximo aos 390nm, sendo que os dois picos de emissão próximos correspondentes aos de excitação ficaram próximos à 480nm. Este conjunto de picos foi identificado como os picos A+ e o pico C+ associados à compostos húmicos ubíquos de origem terrestre, bem parecidos e associados com o composto 2 (Stedmon et al., 2003; Wagner et al., 2015). O componente 4 (C4) teve um pico de excitação em 280nm e de emissão próximo aos 330nm, sendo identificado como o pico T, associado a proteínas ricas em aminoácido tirosina (Stedmon et al., 2003; Yamashita et al., 2010; Wagner et al., 2015) (figura 8).

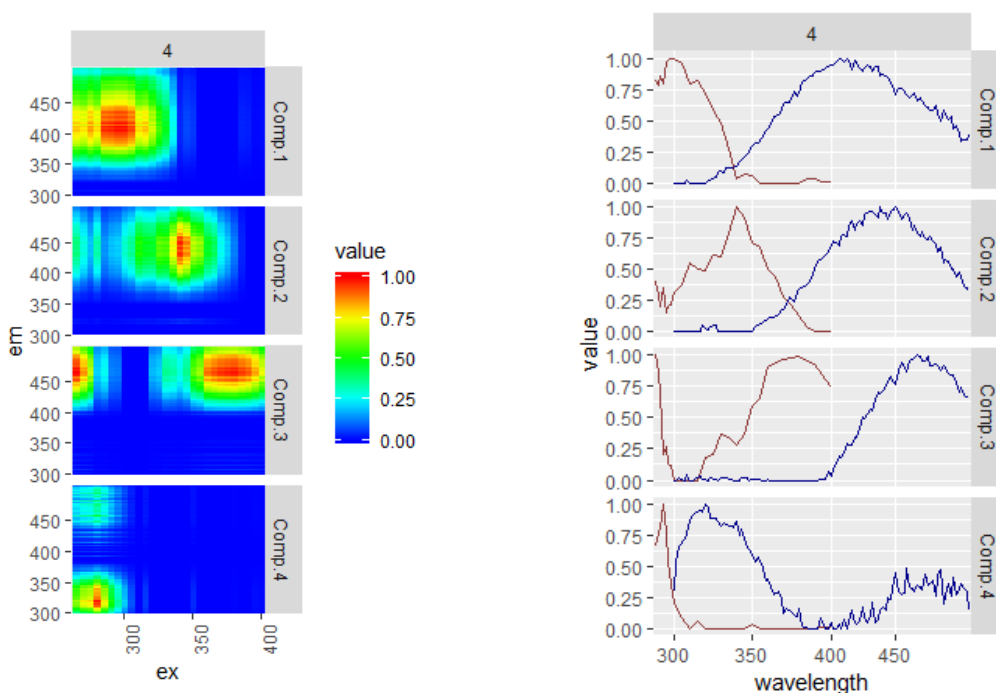


Figura 8. PARAFAC do experimento com quatro componentes principais, à esquerda as imagens de cada componente no modelo e à direita os picos de emissão (azul) e excitação (vermelho).

Acerca das proporções de cada componente (Figura 9), a amostra inicial tinha 19.62% do C1, 30.53% do C2, 18.73% do C3 e 25.65% do C4. Nos controles e nos tratamentos, o C1 variou de 25.97%  $\pm$  1.36% no controle e 23.17%  $\pm$  1.99% no tratamento durante a primeira semana de experimento até 22.07%  $\pm$  0.58% no controle e 19.80%  $\pm$  1.11% no tratamento durante a última semana de experimento. O C2 variou de 34.58%  $\pm$  2.35% no controle e 20.34%  $\pm$  4.66% no tratamento na primeira semana do experimento até 27.76%  $\pm$  0.16% no controle e 15.89%  $\pm$  1.63% no tratamento durante a última semana de experimento. O C3 durante a primeira semana teve uma média de 18.24%  $\pm$  0.93% no controle e 15.43%  $\pm$  1.43% no tratamento, enquanto na última semana do experimento o controle teve uma média de 18.43%  $\pm$  0.61% e no tratamento 13.73%  $\pm$  0.74%. A variação do C4 foi de 20.63  $\pm$  0.93% no controle e 14.85  $\pm$  1.73% no tratamento na primeira semana até 14.90%  $\pm$  0.61% no controle e 11.86%  $\pm$  0.68% no tratamento durante a última semana.

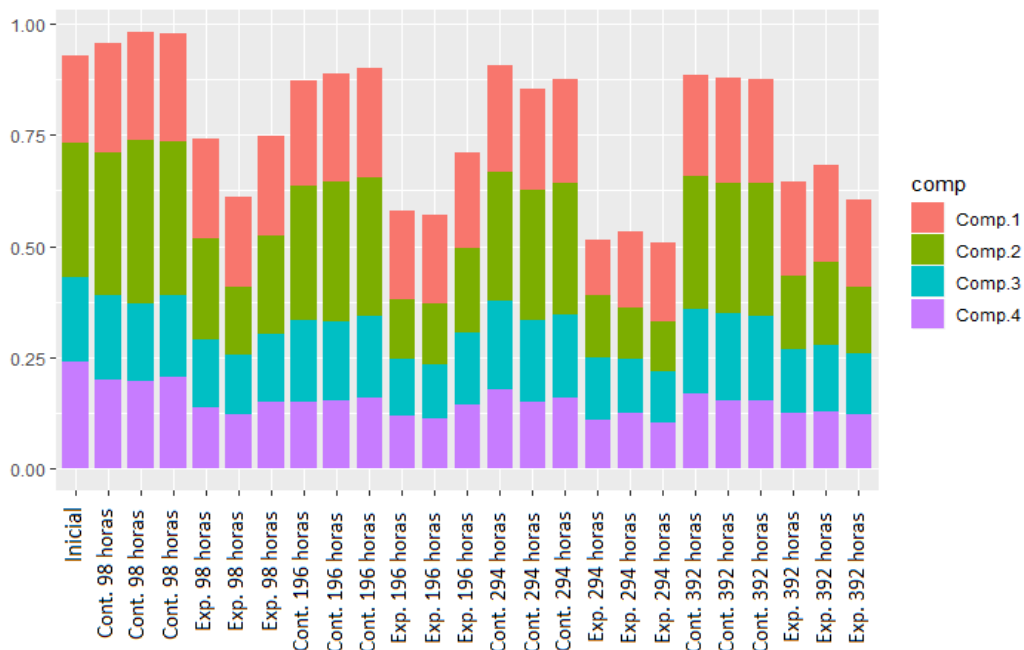


Figura 9. Quantidade de cada componente analisado pelo PARAFAC nas amostras. A primeira amostra à esquerda é a inicial e em sequência as triplicatas de controle e tratamento com 98, 196, 294 e 392 horas de exposição à luz UV.

## Discussão

No experimento *in situ*, tanto no espectro quanto a variação dos índices, os dados que seguiram melhor a variação esperada foram os do tratamento LAGO. Neste tratamento, foi observado o aumento do  $S_r$  e do  $S_{275-295}$  e a diminuição do  $S_{350-400}$  o que é um indicativo da diminuição das moléculas causada pela fotodegradação (Helms et al., 2008). Os valores do  $S_{275-295}$ , que variou de 0,008 até 0,014, e do  $S_{350-400}$ , que variou de 0,012 até 0,015, no tratamento LAGO (Tabela 1) são pequenos quando comparados à outros experimentos (Helms et al., 2008; Hansen et al., 2016). Da mesma forma que os índices anteriores, o  $S_r$ , que variou de 0,6 até 1,17, tem valores baixos para o LAGO quando comparado com outros estudos (Helms et al., 2008; Hansen et al., 2016).

Analisando a variação destes índices ao longo do tempo é observado que, no tratamento LAGO, a mudança foi contínua durante todo o experimento, diferente do tratamento DOM-ALÓCTONE no qual a variação do  $S_{275-295}$  foi maior durante a 1ª semana da coleta e em seguida este valor se manteve estável até o último dia de experimento. O  $S_r$  do tratamento DOM-ALÓCTONE teve um aumento contínuo assim como o tratamento LAGO, os dados do tratamento LAGO e do tratamento DOM-ALÓCTONE foram semelhantes a estes índices, dado este que corrobora a hipótese apresentada por Reynolds (2009) de que o material orgânico que está em circulação no fundo de um lago estratificado é, em sua maioria, material recalcitrante (para fotodegradação) alóctone. Além disso essa pequena variação mostra que a forma de extrair o material macerando no cadinho e posteriormente diluindo é válida para testes de degradação aquática. Os valores dos índices  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$  e  $S_r$  para o tratamento DOM-AUTÓCTONE tiveram um valor inicial muito distante dos valores restante do experimento, fenômeno este que já foi observado em outros experimentos (Hansen et al., 2016). A variação do tratamento DOM-AUTÓCTONE em todo o experimento foi próxima ao seu controle indicando que a fotodegradação não foi suficiente para separar o controle do tratamento, observação esta que é suportada pela hipótese de que o material autóctone é menos susceptível à degradação do que o material alóctone devido ao seu

tamanho molecular (Helms et al., 2008). No geral, os valores autóctones foram diferentes dos outros tratamentos.

O  $Su_{254}$  é um índice relacionado à aromaticidade da matéria orgânica e ao peso molecular das moléculas (Weishaar et al, 2003; Chowdhury, 2013). Esse índice foi variável de acordo com a interação controle, tratamento e tempo de exposição. Dentre os tratamentos, o lago novamente teve a variação próxima ao esperado, com o controle se mantendo mais constante e os índices dos tratamentos diminuindo ao longo do tempo. Apesar da interação ser significativa, visualmente os tratamentos DOM-ALÓCTONE e LAGO não têm uma diferença clara entre a fotoexposição e os controles. O índice M está relacionado positivamente ao tamanho molecular (Haan et al., 1982), não exibindo uma variação ao longo do tempo e nem em relação ao controle e tratamento, sendo que a única diferença observada foi entre os tratamentos DOM-ALÓCTONE e LAGO com o tratamento DOM-AUTÓCTONE. Levando em conta a variação dos valores dos índices o mais próximo ao LAGO foi o tratamento DOM-ALÓCTONE, o que reforça a hipótese do material orgânico do hipólímnio ser predominantemente alóctone (Reynolds et al., 2009). Outro experimento feito na lagoa Carioca, utilizando a matéria orgânica dissolvida em mesocosmos, descreve que o material alóctone tem uma grande importância na fotoinibição desta lagoa (Brandão et al., 2018). Sendo que, as variações dos índices deste experimento, durante os 58 dias, demonstram a fotorreatividade do material orgânico do lago.

Uma análise geral de todos os índices do experimento permite concluir que nos tratamentos LAGO e DOM-ALÓCTONE houve a diminuição do tamanho molecular dos compostos orgânicos, como esperado pelo efeito da fotodegradação. Porém, esse efeito foi muito lento, quando olhamos para o  $S_{275-295}$  e o Sr, o que poderia ser explicado pelas mudanças que este ambiente está passando com a diminuição do seu volume d'água em conjunto com a lentidão dos processos da fotodegradação, entre elas a profundidade do epilímnio e uma estratificação térmica mais prolongada (Houser, 2006; Cory et al, 2015). Além disso, a degradação do composto alóctone pode ser uma importante fonte de nutrientes para os organismos do lago (Vähätalo et al., 2003). Em contraste a variação lenta do  $S_{275-295}$  e do Sr, temos uma grande modificação do  $Su_{254}$  para o LAGO, que variou de um valor alto de  $8,9 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  até  $3,6 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$

<sup>1</sup>, quando comparado com outros experimentos (Weishaar et al., 2003; Chowdhury, 2013; Hansen et al., 2016), esta diferença de variação entre os índices é interpretado que, apesar de perder bastante aromaticidade pela fotodegradação, as mudanças das proporções das moléculas pequenas para moléculas grandes não tem grandes modificações. Adicionalmente, como ocorreu uma grande variação do SUVA<sub>254</sub> as moléculas grandes e pequenas degradaram na mesma proporção.

Dentre todos os tratamentos, o que mais se distanciou do esperado foi o DOM-AUTÓCTONE. Em próximos experimentos, algumas mudanças no método podem ser feitas para extrai-lo e analisa-lo, dentre estas mudanças destaco a quebra celular dos micro-organismos antes da incubação (Hansen et al., 2016), para verificar se uma mudança de método tornaria o experimento mais efetivo.

No experimento em laboratório, as análises dos índices de espectrometria e os índices de fluorometria não evidenciaram um efeito da radiação UV sobre as amostras, pois em todos os índices dos tratamentos foram iguais aos controles ou não variaram estatisticamente ao longo do tempo, este é um indício que, apesar da importância da radiação UV, a radiação PAR é essencial para uma fotodegradação efetiva e mudanças no índices de absorbância e fluorescência.

Apesar da pouca variação dos índices, na análise do PARAFAC uma mudança clara é perceptível, sendo evidente uma diminuição de todos os componentes entre os tratamentos quando comparado com os controles e os valores iniciais. Dentre todos os componentes, o componente C2 foi o que mais diminuiu em comparação ao inicial e aos controles indo de aproximadamente 30% na amostra inicial e chegando até 15% nas amostras do tratamento durante a última semana. O segundo componente que mostrou maior diminuição em relação ao inicial foi o componente C3. Como dito anteriormente, estes dois componentes são próximos e relacionados com os compostos húmicos de origem alóctone, principalmente de áreas florestadas (Fellman et al., 2010). A presença e a variação desses picos demonstram a importância da floresta nos processos em andamento do ambiente aquático e a degradação desses compostos pela luz UV pode disponibilizar nutrientes para as bactérias e promover seu crescimento (Madsen-Østerbye et al., 2018). A baixa perda de fluorescência do composto 1 quando comparado com os outros compostos está

relacionado ao tamanho molecular o que por sua vez está relacionado com a sua origem que em grande parte é de metabolismo orgânico autóctone, além disso, a baixa variação deste composto tem como resultado complementar a não variação do BIX, o que demonstra a resistência dos compostos autóctones à influência da radiação UV (Huguet et al., 2009; Para et al., 2010).

## Conclusão

Concluimos que os experimentos realizados na lagoa Carioca visando ampliar-se o entendimento do papel desempenhado pela luz na dinâmica da degradação da matéria orgânica permitiram as seguintes conclusões:

- O  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$  e o Sr para o LAGO foram baixos quando comparados à outros ambientes, enquanto o  $Su_{254}$  teve valores altos para o LAGO.
- A variação dos índices obtidos se assemelha a variação do tratamento DOM-ALÓCTONE, salientando assim a importância da mata e desta contribuição para o lago.
- Os índices de absorvância e fluorescência não variaram quando expostos à luz UV, o que demonstra a importância do espectro PAR para uma fotodegradação efetiva dos compostos orgânicos do lago.
- Concluimos que complementarmente, a análise PARAFAC do experimento em laboratório, permitiu verificar-se que os componentes 2 e 3 nas matrizes de excitação e emissão representam uma grande parcela das substâncias orgânicas neste ambiente.
- Concluimos que este mesmo experimento permitiu a demonstrar que os compostos 2 e 3 são os mais susceptíveis à influência da luz UV no processo de degradação.

## Referências

- Amaral, J., H., F. Suhett, A., L. Melo, S. Farjalla, V., F. 2013. Seasonal variation and interaction of photodegradation and microbial metabolism of DOC in black water Amazonian ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology*, vol. 70, pag. 157-168, DOI: 10.3354/ame01651.
- Amado, A. M., Cotner, J. B., Cory, R. M., Edlund, B. L., McNeil, K. 2014. Disentangling the Interactions Between Photochemical and Bacterial Degradation of Dissolved Organic Matter: Amino Acids Play a Central Role. *Environmental microbiology*, vol. 69, pag. 554-566, DOI: 10.1007/s00248-014-0512-4.
- Amon, R. M. W., Benner, R. 1994. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, vol. 394, pag. 549-552, DOI: 10.1038/369549a0.
- Arrigo, K. R., Brown, C. W. 1996. Impact of chromophoric dissolved organic matter on UV inhibition of primary productivity in the sea. *Marine Ecology Progress Series*, vol. 140, pag. 207-216, DOI: 10.3354/meps140207.
- Ask J., Karlsson J., Persson L., Ask P., Byström P. 2009. Jansson M. Terrestrial organic matter and light penetration: Effects on bacterial and primary production in lakes. *Limnology and Oceanography*, vol. 54, pag. 2034–2040. DOI: 10.4319/lo.2009.54.6.2034.
- Bahram, M. Bro, R., Stedmon, C., Afkhami, A. 2006. Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation. *Journal of Chemometrics*. vol. 20, pag. 99-105, DOI: 10.1002/cem.978

- Barbosa, F. A. R. and Padisák, J. 2002. The forgotten lake stratification pattern: atelomixis, and its ecological importance. *Verhandlungen des International en Verein Limnologie*, vol. 28, pag. 1385-1395.
- Bertilsson S., Jones J. B. 2003. Supply of dissolved organic matter to aquatic ecosystems: autochthonous sources. In: *Findlay SEG, Sinsabaugh RL (eds) Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. Academic Press, New York, pag 3–25.
- Bezerra-Neto, J. F., Pinto-Coelho, R. M., Brighenti, L. S. 2010. A new morphometric study of Carioca Lake, Parque Estadual do Rio Doce (PERD), Minas Gerais State, Brazil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, Vol. 32, pag. 49-54, DOI: 10.4025/actascibiolsci.v32i1.4990.
- Brandão, L. P. M., Brighenti, L. S., Staehr, P. A., Asmala, E., Massicote, P., Tonetta, D., Barbosa, F. A. R., Pujoni, D., Bezerra-Neto, J. F. 2018. Distinctive effects of allochthonous and autochthonous organic matter on CDOM spectra in a tropical lake. *Biogeosciences*, vol. 15, pag. 2931-2943, DOI: 10.5194/bg-15-2931-2018
- Bricaud, A., Morel, A., Prieur, L. 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography*, vol. 26, 43-53, DOI: 10.4319/lo.1981.26.1.0043.
- Brighenti, L. S., Staehr, P. A., Gagliardi, L. M., Brandão, L. P. M., Elias, E. C., Mello, N. A. S. T., Barbosa, F. A. R., Bezerra-Neto, J. F. 2015. Seasonal changes in metabolic rates of two tropical lakes in the atlantic forest of Brazil. *Ecosystems*, vol. 18, pag. 589-604, DOI: 10.1007/s10021-015-9851-3.
- Bro, R. PARAFAC. 1997. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 38, pag. 149-171. DOI: 10.1016/S0169-7439(97)00032-4.



- Chin, Y. P., Aiken, G., Oloughlin E. 1994. Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol*, vol. 28 pag. 1853–1858, DOI:10.1021/es00060a015
- Chowdhury, S. 2013. Trihalomethanes in drinking water: Effect of natural organic matter distribution. *Water SA*, vol. 39, pag. 1–7, DOI:10.4314/wsa.v39i1.1
- Coble, P. G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine chemistry*, vol. 54, pag. 325-346. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Cook, S., Peacock, M., Evans, C. D., Page, S. E., Whelan, M. J., Gauci, V., Kho, L. K. 2017. Quantifying tropical peatland dissolved organic carbon (DOC) using UV-visible spectroscopy. *Water Research*, vol. 115, pag. 229-235.
- Cooke, S. L., C. E. Williamson & J. E. Saros, 2006. How do temperature, dissolved organic matter and nutrients influence the response of *Leptodiatomus ashlandi* to UV radiation in a subalpine lake? *Freshwater Biology*, 2006, vol. 51, pag. 1827–1837.
- Cory, R. M., Harrold, K. H., Neilson, B. T., Kling, G. W. 2015 Controls on dissolved organic matter (DOM) degradation in a headwater stream: the influence of photochemical and hydrological conditions in determining light-limitation or substrate-limitation of photo-degradation. *Biogeosciences*, vol. 12, pag. 6669-6685, DOI:10.5194/bg-12-6669-2015
- Dąbrowska, D., Kot-Wasik, A., Namieśnik, J. 2004. The importance of degradation in the fate of selected organic compounds in the environment. Part II. Photodegradation and Biodegradation. *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 13, pag. 617-626.

- Farrington, J. 1992. Overview and key recommendations - Marine Organic Geochemistry Workshop, January 1990. *Marine Chemistry*, vol. 39, pag. 5-9.
- Fellman, J. B., Hood, E., Spencer, R. G. M. 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography*, vol. 2010, pag. 2452-2462, DOI: 10.4319/lo.2010.55.6.2452.
- Graneli W. (2012) Brownification of Lakes. In: Bengtsson L., Herschy R.W., Fairbridge R.W. (eds) *Encyclopedia of Lakes and Reservoirs. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Dordrecht*, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4410-6>
- Gu, Q., Kenny, J. E. 2008. Improvement of inner filter effect correction based on determination of effective geometric parameters using a conventional fluorimeter. *Analytical Chemistry*, vol. 81, pag. 420-426, DOI: 10.1021/ac801676j
- Haan, H., De Boer, T., Kramer, H., A., Voerman, J. 1982. Applicability of light absorbance as a measure of organic carbon in humic lake water. *Water Resource*, Vol.16, pag. 1047-1050.
- Hansen, A. M., Kraus, T. E. C., Pellerin, B. A., Fleck, J. A., Downing, B. D., Bergamaschi, B. A. 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnology and Oceanography*, vol. 61, pag. 1015-1032.
- Houser, J. N. 2006. Water color affects the stratification, surface temperature, heat content, and mean epilimnetic irradiance of small lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 63, pag. 2447-2455, DOI:10.1139/f06-131

- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M., Parlanti, E. 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, vol. 40, pag. 706–719. DOI:10.1016/j.orggeochem.2009.03.002
- Kieber, R. J., Zhou, X., Mopper, K. 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea. *Limnology and Oceanography*, vol. 35, pag. 1503-1515, DOI: 10.4319/lo.1990.35.7.1503
- Kirk, J. 1994. Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems. *Cambridge: Cambridge University Press*. DOI:10.1017/CBO9780511623370
- Kothawala, D. N., Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Weyhenmeyer, G. A., Tranvik, L. J. 2013. Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence. *Limnology and Oceanography*, vol. 11, pag. 616-630, DOI: 10.4319/lom.2013.11.616.
- Kraemer, B. M., Anneville, O., Chandra, S., Dix, M., Kuusisto, E., Livingstone, D. M., Rimmer, A., Schladow, S. G., Silow, E., Sitoki, L. M., Tamatamah, R., Vadeboncoeur, Y., McIntyre, P. B. 2015. Morphometry and average temperature affect lake stratification responses to climate change. *Geophysical Research Letters*, vol. 42, pag. 4981-4988, DOI: 10.1002/2015GL064097
- Kritzberg, E. S., Granéli, W., Björk, J., Brönmark, C., Hallgren, P., Nicolle, A., Persson, A., Hansson, L. 2013. Warming and browning of lakes: consequences for pelagic carbon metabolism and sediment delivery. *Freshwater biology*, vol. 59, pag. 325-336, DOI: <https://doi.org/10.1111/fwb.12267>
- Lennon, J. T., Pfaff, L. T. 2005. Source and supply of terrestrial organic matter affects aquatic microbial metabolism. *Aquatic Microbial Ecology*, vol. 39, pag. 107-119.

- Lewis, W. M. 2000. Basis for the protection and management of tropical lakes. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, vol. 5, pag. 35-48. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1440-1770.2000.00091.x>
- Lindell, M. J., Granéli, W., Tranvik, L. J. 1995. Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, vol. 40, pag. 195-199, DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.1.0195>
- Long, M. H., Rheuban, J. E., Berg, P., Ziemann, J. C. 2012. A comparison and correction of light intensity loggers to photosynthetically active radiation sensors. *Limnology and Oceanography: Methods*, vol. 10, pag. 416-424, DOI: [10.4319/lom.2012.10.416](https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.416)
- Madsen-Østerby, M., Kragh, T., Pedersen, O., Sand-Jensen, K. 2018. Coupled UV-exposure and microbial decomposition improves measures of organic matter degradation and light models in humic lake. *Ecological Engineering*. 2018, vol. 118, pag. 191-200, DOI: [DOI:10.1016/j.ecoleng.2018.04.018](https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.04.018).
- Massicotte, P. (2017). eemR: Tools for Pre-Processing Emission-Excitation-Matrix (EEM) Fluorescence Data. R package. version 0.1.5. <https://CRAN.R-project.org/package=eemR>
- Matthias P., Daniel G. staRdom: PARAFAC analysis on DOM EEMs, 2018 calculating absorbance slopes\_. URL: <https://github.com/MatthiasPucher/staRdom>
- 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*, vol. 46, pag. 38-48, DOI: [10.4319/lo.2001.46.1.0038](https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038)

- Meis, M. R. M. & Tundisi, J. G. 1997. Geomorphological and limnological processes as a basis for lake typology. The middle Rio Doce lake system. *Limnological Studies on the Rio Doce Valley Lakes, Brazil*. Brazilian Academy of Sciences, Rio de Janeiro.
- Mopper, K., Kieber, A. J. 2000. Marine photochemistry and its impact on carbon cycling, pag. 101–129. The effects of UV radiation in the marine environment. Cambridge Univ. Press. DOI: 10.1017/CBO9780511535444.005
- Murphy, K. R., Butler, K. D., Spencer, R. G. M., Stedmon, C. A., Boehme, J. R., Aiken, G. R. 2010. Measurement of Dissolved Organic Matter Fluorescence in Aquatic Environments: An Interlaboratory Comparison. *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pag. 9405-9412, DOI: 10.1021/es102362t
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Graeber, D., and Bro, R. 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Anal. Methods*, vol. 5, pag. 6557–6566. DOI: 10.1039/c3ay41160e
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Wenig, P., Bro, R. OpenFluor—an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Analytical Methods*, 2013, 6, 658, DOI: 10.1039/c3ay41935e
- Ohno, T. 2002. Fluorescence Inner-Filtering Correction for Determining the Humification Index of Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, vol. 36, pag. 742-746, DOI: 10.1021/es0155276.
- Para, J., Coble, P. G., Charrière, B., Tedetti, M., Fontana, C., Sempère, R. 2010. Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. *Biogeoscience*, vol. 7, pag. 4083-4103, DOI:10.5194/bg-7-4083-2010

Petrucio, M. M., Barbosa, F. A. R. 2004. Diel variations of phytoplankton and bacterioplankton production rates in four tropical lakes in the middle Rio Doce basin (southeastern Brazil), *Hydrobiologia*, vol. 513, pag. 71-76. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:hydr.0000018167.43745.33>

RAMSARlist. The List of Wetlands of International Importance 2011, 2011.

Raymond, P. A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., McDonalds, C., Hoover, M., Butman, D., Striegl, R., Mayorga, E., Humborg, C., Kortelainen, P., Dürr, H., Meybeck, M., Ciais, P., Guth, P. 2013. Global carbon dioxide emissions from inland Waters. *Nature*, vol. 503, pag. 355-359, DOI:10.1038/nature12760

R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

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*. vol. 42, pag. 950-960. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.5.0950>.

Reynolds, C. S. 2009. Hydrodynamics and mixing in lakes, reservoirs, wetlands and rivers, in: Biogeochemistry of inland waters: a derivative of encyclopedia of inland waters, Cary Institute of Ecosystem Studies Millbrook, NY, USA.

Russell V. Lenth (2016). Least-Squares Means: The R Package lsmeans. *Journal of Statistical Software*, 69(1), 1-33. DOI:10.18637/jss.v069.i01.

Sadro, S. & Melack, J. 2012. The effect of an extreme rain event on the biogeochemistry and ecosystem metabolism of an oligotrophic high-

elevation lake. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, vol. 44, pag. 222–231. DOI: <https://doi.org/10.1657/1938-4246-44.2.222>.

Saebelfed, M., Minguez, L., Griebel, J., Gessner, M. O., Wolinska, J. 2017. Humic dissolved organic carbon drives oxidative stress and severe fitness impairments in *Daphnia*. *Aquatic Toxicology*, vol. 182, pag. 31-38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.11.006>.

Salve, P. R., Lohkare, H., Gobre, T., Bodhe, G., Krupadam, R. J., Ramteke, D. S., Wate, S. R. 2012. Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater using fluorescence spectrophotometry. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* vol. 88, pag. 215–218. DOI:10.1007/s00128-011-0424-7.

Selvam, B. P., Lapierre, J. F., Guillemette, F., Voigt, C., Lamprecht, R. E., Biasi, C., Christensen, T. R., Martikainen, P. J., Berggren, M. 2017. Degradation potentials of dissolved organic carbon (DOC) from thawed permafrost peat. *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep45811

Søndergaard, M., Stedmon, C. A., Borch, N. 2003. Fate of terrigenous dissolved organic matter (DOM) in estuaries: Aggregation and bioavailability. *Ophelia*, vol. 53, pag. 161-176, DOI: 10.1080/00785236.2003.10409512.

Spencer, R. G. M., Butler K. D., Aiken, G. R. 2012. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA. *Journal of Geophysical Research*, vol. 117, doi:10.1029/2011JG001928

Stedmon, C. A., Markager, S., Bro, R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, vol. 82, pag. 239-254, DOI: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0.

- Strome, D. J. & Miller, M. C. Photolytic changes in dissolved humic substances. *Vern. Internat. Verein. Limnol.*, vol. 20, pag. 1248-1254, DOI: 10.1080/03680770.1977.11896681.
- Suhett, A. L., Amado, A. M., Bozelli, R. L., Esteves, F.A., Farjalla, V. F. 2006. O papel da fotodegradação do carbono orgânico dissolvido (COD) nos ecossistemas aquáticos. *Oecologia Brasiliensis*, vol. 10, pag. 186-204. DOI: 10.4257/oeco.2006.1002.06.
- Thomas, J. D. 1997. The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. *Freshwater Biology*, vol. 38, pag.1-36.
- Tonetta, D., Staehr, P. A., Obrador, B., Brandão, L. P. M., Brighenti, L. S., Petrucio, M. M., Barbosa, F. A. R., Bezerra-Neto, J. F. 2018. Effects of nutrients and organic matter inputs in the gases CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: A mesocosm study in a tropical lake. *Limnologica*, vol. 69, pag. 1-9, DOI:
- Tranvik, L. J., Olofsson, H., and Bertilsson, S. 2000. Photochemical effects on bacterial degradation of dissolved organic matter in lakewater. *Microbial systems: new frontiers, edited by: Bell, C., Brylinsky, M., and Johnson-Green, P. Proceedings of the 8th International Symposium on Microbial Ecology*, Halifax, pag.193–200.
- Tranvik, L. J. & Bertilsson, S. 2001. Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth. *Ecology Letters*, vol. 4, pag. 458-463. DOI: 10.1046/j.1461-0248.2001.00245.x
- Twardowski, M. S., Boss, E., Sullivan, J. M., Donaghay, P. L. 2004. Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, vol. 89, pag. 69-88, DOI: 10.1016/j.marchem.2004.02.008



- Vähätalo, A. V., Salonen, K., Münster, U., Järvinen, M., Wetzel, R. G. 2003. Photochemical transformation of allochthonous organic matter provides bioavailable nutrients in a humic lake. *Archiv fur Hydrobiologie*, vol. 3, pag. 287-314, DOI: 10.1127/0003-9136/2003/0156-0287
- Wagner, S., Jaffé, R., Cawley, K., Dittmar, T., Stubbins, A. 2015. Associations Between the Molecular and Optical Properties of Dissolved Organic Matter in the Florida Everglades, a Model Coastal Wetland System. *Frontiers in chemistry*, 3, 66, DOI:10.3389/fchem.2015.00066
- Walsh, J. J., Weisberg, R. H., Diertele, D. A., He, H., Darrow, B. P. 2003. Phytoplankton response to intrusions of slope water on the west florida shelf: models and observations. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 108(C6), 3190, DOI: 10.1029/2002JC001406
- Weishaar, J. L., Aiken G. R., Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fujii R., Mopper K. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pag. 4702–4708. DOI:10.1021/es030360x
- Wetzel, R. G. Limnology. 2001, 3rd edition. Academic Press, Amsterdam, The Netherlands.
- Williamson, C. E., Salm, C., Cooke, S. L., Saros, J. E. 2010. How do UV radiation, temperature, and zooplankton influence the dynamics of alpine phytoplankton communities? *Hydrobiologia*, vol. 648, pag. 73-81 DOI: 2010 10.1007/s10750-010-0147-5
- Williamson, C. E., Overholt, E. P., Pilla, R. M., Leach, T. H., Brentrup. J. A., Knoll, I. B., Mette, E. M., Moeller, R. E. 2015. Ecological consequences of long-term browning in lakes. *Scientific Reports*. DOI:[10.1038/srep18666](https://doi.org/10.1038/srep18666)

- Yamashita, Y., Scinto, L. J., Maie, N., Jaffé, R. 2010. Dissolved Organic Matter Characteristics Across a Subtropical Wetland's Landscape: Application of Optical Properties in the Assessment of Environmental Dynamics. *Ecosystems*, vol. 13, pag. 1006-1019, DOI: 10.1007/s10021-010-9370-1
- Yu, H., Liang, H., Qu, F., Han, Z., Shao, S., Chang, H., Li, G. 2015. Impact of dataset diversity on accuracy and sensitivity of parallel factor analysis model of dissolved organic matter fluorescence excitation-emission matrix. *Scientific Reports*, vol. 5, DOI: 10.1038/srep10207
- Zhang, Y., Zhang, B., Wang, X., Li, J., Feng, S., Zhao, Q., Liu, M., Qin, B. 2007. A study of absorption characteristics of chromophoric dissolved organic matter and particles in Lake Taihu, China. *Hydrobiologia*, vol. 592, pag. 105-120, DOI 10.1007/s10750-007-0724-4