

VARIAÇÃO SAZONAL DAS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM UM  
RIO DE MÉDIO PORTE NO SUDESTE DO BRASIL

**LETÍCIA MARIA EVANGELISTA DE SOUZA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

Fevereiro – 2024

# VARIAÇÃO SAZONAL DAS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM UM RIO DE MÉDIO PORTE NO SUDESTE DO BRASIL

**LETÍCIA MARIA EVANGELISTA DE SOUZA**

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientadora: Dra. Marina Satika Suzuki - UENF  
Coorientadora: Dra. Luciana de Oliveira Vidal - UENF

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

Fevereiro – 2024

**FICHA CATALOGRÁFICA**

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

S729 Souza, Letícia Maria Evangelista de.

Varição Sazonal das Fontes de Matéria Orgânica em um Rio de Médio Porte no Sudeste do Brasil / Letícia Maria Evangelista de Souza. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2024.

82 f. : il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, 2024.

Orientadora: Marina Satika Suzuki.

Coorientadora: Luciana de Oliveira Vidal.

1. matéria orgânica dissolvida cromófora. 2. composição isotópica. 3. rio paraíba do sul. 4. mudanças no uso da terra. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 577

# VARIAÇÃO SAZONAL DAS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM UM RIO DE MÉDIO PORTE NO SUDESTE DO BRASIL

**Letícia Maria Evangelista de Souza**

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 20 de fevereiro de 2024.

Comissão examinadora:

---

Dra. Marina Satika Suzuki – Orientadora (CBB/LCA/UENF)

---

Dra. Luciana de Oliveira Vidal – Coorientadora (CBB/LCA/UENF)

---

Dr. Carlos Eduardo de Rezende (CBB/LCA/UENF)

---

Dr. Inácio Abreu Pestana (Departamento de Geoquímica/UFF)

---

Dr. Luiz Carlos Cotovicz Junior (Department of Marine Chemistry/IOW)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiro ao Sagrado por ter me dado forças e ter me guiado em todos os momentos.

Agradeço a minha família, começando por minha mãe Alzira Maria, pessoa mais importante em minha vida, que sempre me motivou e incentivou a continuar a minha vida acadêmica, me ouviu e me acalmou e me ama incondicionalmente. Ao meu pai, Carlos Henrique, que me deu mais que o necessário para continuar na minha caminhada, com suporte e todo o amor. Ao meu irmão Carlos Henrique Júnior, pelas conversas que surgiam exatamente quando mais precisava e por toda a preocupação e cuidado que sempre teve comigo. A minha amada Tia Ecilda, que para sempre estará no meu coração e aos meus familiares que sempre acreditaram em mim e em meus sonhos.

Ao meu companheiro e melhor amigo, Gabriel Tisse, que está comigo desde o início desta jornada na UENF. Agradeço por todos os momentos, pois estes me fizeram crescer e amadurecer ao seu lado. Agradeço por sempre me incentivar, ensinar e me amar.

Agradeço as minhas professoras e orientadoras Dra. Marina Satika Suzuki e Dra. Luciana de Oliveira Vidal, por terem confiado em mim, serem pacientes, generosas e por enriquecerem meus conhecimentos. Duas pesquisadoras, pelas quais tenho profunda admiração.

Aos companheiros de laboratório, Letícia Dias e Pablo Toledo, pela companhia, risadas e imensa ajuda em todo o meu trabalho. Ao Braulio Cherene, companheiro de laboratório e amigo, por ter me ajudado nos campos e pelos seus ensinamentos e conselhos. Aos técnicos do Laboratório de Ciências Ambientais Marcelo Almeida, Mariana Freitas e Tamires Barbosa por estarem sempre de prontidão e dispostos a me ajudar.

Aos meus amigos e amigas, que fiz durante a jornada na UENF, Milena Viana, Layla de Paula, Cláudio Vicente (Claudinho) e Gizelya Morais por me ouvirem e proporcionarem momentos de alegria e descontração.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais pelo apoio logístico e infraestrutura para realização deste trabalho e a CAPES pela concessão da bolsa.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>15</b>
1.1 - O papel dos rios para o ciclo do carbono e fatores reguladores .....	15
1.2 - Mudanças climáticas e impactos antrópicos no Rio Paraíba do Sul .....	18
1.3 - Matéria orgânica dissolvida e particulada .....	20
1.3.1 - Matéria Orgânica Dissolvida Cromófora .....	22
1.3.2 - Metodologias para o estudo da MO .....	23
<b>2. HIPÓTESE</b> .....	<b>25</b>
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>27</b>
<b>ARTIGO</b> .....	<b>27</b>
Efeitos antropogênicos nas características da matéria orgânica dissolvida e particulada em um rio de médio porte do sudeste do Brasil .....	28
Introdução .....	29
Metodologia .....	31
Área de estudo .....	31
Amostragem e métodos analíticos .....	33
Análise e cálculos MODC .....	33
Determinação elementar de isotópica .....	34
Análises estatísticas .....	36
Resultados .....	37
Vazão e parâmetro físico-químicos ao longo do ciclo hidrológico .....	37
Carbono Orgânico Dissolvido e propriedades ópticas da MOD .....	44
Composição isotópica e fontes de matéria orgânica (MO) .....	48
Análise de componentes principais .....	54
Discussão .....	55
Variação temporal das proporções das frações particuladas e dissolvidas da MO .....	55
Carbono Orgânico Dissolvido e Matéria Orgânica Dissolvida Cromófora (MODC) .....	56
Composição isotópica da MOD e MOP e suas fontes .....	57
Fatores reguladores da MO: Seca vs. Cheia .....	61
Conclusão .....	64

Referências bibliográficas .....	65
Material Suplementar .....	82



## LISTA GERAL DE SIGLAS E ABREVIações

CE – Condutividade elétrica  
Clor-*a* – Clorofila a  
COD – Carbono orgânico dissolvido  
COP – Carbono orgânica particulado  
LCA – Laboratório de Ciências Ambientais  
MO – Matéria orgânica  
MOD – Matéria orgânica dissolvida  
MODC – Matéria orgânica dissolvida cromófora  
MOP – Matéria orgânica particulada  
MPS - Material Particulado em Suspensão  
ND – Nitrogênio dissolvido  
NID – Nitrogênio inorgânico dissolvido  
NOD – Nitrogênio orgânico dissolvido  
NP – Nitrogênio particulado  
NTD – Nitrogênio total dissolvido  
OD – Oxigênio Dissolvido  
PCA – Análise de Componentes Principais  
PO – Fósforo orgânico  
PT – Fósforo total  
RPS – Rio Paraíba do Sul

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Médias e desvio padrão (DP) das assinaturas isotópicas para as possíveis fontes de matéria orgânicas utilizadas no modelo de mistura. As letras sobrescritas “a” são as assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ da MOP e “b” são as assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ da MOD. As demais fontes são provenientes da fração particulada. ....	37
<b>Tabela 2.</b> Resultados do teste de Mann-Whitney, valores máximos, mínimos, médias e DP das variáveis: Vazão, Temperatura, MPS, pH, OD, Clor-a, NTD, NID, $\text{PO}_4^{3-}$ , PT, COD, $a_{350}$ , $S_{275-290}$ , $S_{350-400}$ , $S_R$ , $\text{SUVA}_{254}$ , $\delta^{13}\text{C-COP}$ , $\delta^{15}\text{N-ND}$ , (COP/NP) <sub>a</sub> , $\delta^{13}\text{C-COD}$ , $\delta^{15}\text{N-ND}$ , $S_{275-290}$ , $S_{350-400}$ , $S_R$ , $\text{SUVA}_{254}$ , $\delta^{13}\text{C-COP}$ , $\delta^{15}\text{N-ND}$ , (COP/NP) <sub>a</sub> , $\delta^{13}\text{C-COD}$ , $\delta^{15}\text{N-ND}$ e (COD/ND) <sub>a</sub> para os períodos de cheias e secas. ....	39

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Balaço global de carbono. As setas amarelas representam os fluxos anuais de carbono (em PgC a) associado ao ciclo do carbono estimado para o período pré-industrial. As setas rosas representam os fluxos antropogênicos para os anos de 2010-2019. Os círculos representam os estoques de carbono no período pré-industrial (amarelo) e as mudanças antropogênicas nesses estoques (rosa). Fonte: IPCC, 2023. ....	16
<b>Figura 2 .</b> Mapa da área de estudo. a) Mapa da bacia do rio Paraíba do Sul com destaque para os cursos do alto, médio e baixo, curso principal, afluentes, cidades industriais e cidade de coleta. b) Local de coleta. Fonte: Google Earth. ....	32
<b>Figura 3 .</b> Histograma de vazão do Baixo Paraíba (Mar-22 a Abr-23). ....	38
<b>Figura 4 .</b> Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartil Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das variáveis: a) Vazão( $m^3 \cdot s^{-1}$ ), b) Temperatura ( $^{\circ}C$ ), c) Material Particulado em Suspensão (MPS)( $mg \cdot L^{-1}$ ), d) Condutividade Elétrica (CE)( $\mu S \cdot cm^{-1}$ ), e) Clorofila a ( $\mu g \cdot L^{-1}$ ), Oxigênio Dissolvido (OD)( $mg \cdot L^{-1}$ ) para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22) .....	42
<b>Figura 5 .</b> Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartil Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das variáveis: a) Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)( $\mu M$ ), b) Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)( $\mu M$ ), c) Fosfato ( $PO_4^{3-}$ )( $\mu M$ ), d) pH, e) Fósforo total (PT) ( $mg \cdot L^{-1}$ ) para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22). ....	43
<b>Figura 6 .</b> Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartil Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das variáveis: a) COD ( $mg \cdot L^{-1}$ ), b) $a_{350}$ ( $m^{-1}$ ), c) $SUVA_{254}$ ( $m^2 gC$ ), d) $S_R$ , e) $S_{275-295}$ , f) $S_{350-400}$ ( $nm^{-1}$ ) para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22). ....	45
<b>Figura 7 .</b> Variação das variáveis com a vazão: a) COD, b) $a_{350}$ e c) $SUVA_{254}$ . Pontos em função da vazão (Linhas) entre março de 2022 a abril de 2023. ....	46
<b>Figura 8 .</b> Variação das variáveis com a vazão: a) $S_R$ , b) $S_{275-295}$ e c) $S_{350-400}$ . Pontos em função da vazão (Linhas) entre março de 2022 a abril de 2023. ....	47
<b>Figura 9 .</b> Isospace das amostras de MO e proporção de contribuição das fontes no período de cheia e seca. a) Isospace das amostras de MO e média e desvio padrão das assinaturas isotópicas de MOP e MOD. b) Proporção de MO no período de cheia. c) Proporção de MO no período de seca. ....	48
<b>Figura 10 .</b> Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartil Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das razões isotópica e elementares no MOP analisadas para o período de cheia e seca: a) $\delta^{13}C-COP$ ( $\text{‰}$ ), b) $\delta^{15}N-NP$ ( $\text{‰}$ ), c) (COP/NP) para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22). ....	50
<b>Figura 11 .</b> Isospace das amostras de MOP e proporção de contribuição das fontes no período de cheia e seca. a) Isospace das amostras de MOP e média e desvio padrão das assinaturas isotópicas das potenciais fontes. b) Proporção das potenciais fontes para a MOP no período de cheia. c) Proporção das potenciais fontes para a MOP no período de seca. ....	51

<b>Figura 12</b> . Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartílico Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das razões isotópica e elementares da MOD analisadas para o período de cheia e seca: a) $\delta^{13}\text{C-COD}$ (‰), b) $\delta^{15}\text{N-ND}$ (‰), c) (COD/ND)a para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22). .....	52
<b>Figura 13</b> . Isospace das amostras de MOD e proporção de contribuição da fontes no período de cheia e seca. a) Isospace das amostras de MOD e média e desvio padrão das assinaturas isotópicas das potenciais fontes. b) Proporção das potenciais fontes para a MOD no período de cheia. c) Proporção das potenciais fontes para a MOD no período de seca. ....	53
<b>Figura 14</b> . Análise de componentes principais com as variáveis analisadas. ....	54

## RESUMO

Os rios tropicais desempenham um papel crucial no ciclo do carbono, ligando a matéria orgânica (MO) de origem continental e os nutrientes inorgânicos aos oceanos. Entretanto, poucos estudos têm sido realizados em rios tropicais. O rio Paraíba do Sul (RPS) é um dos mais importantes recursos hídricos na região sudeste do Brasil e vem sofrendo crescentes impactos antropogênicos de diferentes naturezas em toda a sua bacia de drenagem. O objetivo deste trabalho foi identificar as fontes de matéria orgânica dissolvida (MOD) e particulada (MOP) no baixo curso do RPS nos períodos de seca e cheia, através da análise da matéria orgânica cromófora (MODC) por meio de seus índices ópticos, as assinaturas isotópicas e composição elementar de carbono e nitrogênio ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ), bem como avaliar a relação desses com as variáveis físicas e químicas. As formas dissolvidas predominaram durante o período de seca, enquanto formas particuladas apresentaram aumento durante a cheia. Entretanto, não foi possível observar diferença significativa entre os períodos de seca e chuva para as frações particulada e dissolvida. Em geral, os índices ópticos da MOD indicaram a dominância de compostos de baixo peso molecular, fotodegradados, com baixa aromaticidade e de grande influência da biomassa microbiana ao longo do período de estudo. O modelo de mistura e as assinaturas isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  mostraram esgoto como uma fonte importante, o qual provavelmente impulsionou a produtividade primária local, resultando em assinaturas isotópicas mais leves para o  $\delta^{13}\text{C}$  (-29,2‰ a -23‰) e maiores proporções de fontes como plantas  $\text{C}_3$  e fitoplâncton no modelo de mistura. Além disso, quando analisado período separadamente, observou-se diferenças nos fatores que regulam a variabilidade das diferentes contribuições da MO. Esse comportamento pode ser explicado pela ampla variabilidade observada nos níveis de vazão em cada um dos períodos, principalmente no período de cheia, o qual apresentou valores máximos similares as maiores vazões registradas, e valores mínimos abaixo das médias da série histórica do RPS, sendo esse um possível reflexo das mudanças climáticas. Dessa forma, os resultados encontrados indicam que o ciclo hidrológico e usos da terra são os principais controladores da variação das fontes e características da MO no baixo curso do RPS.

**Palavras-chave:** Matéria orgânica dissolvida cromófora, Composição isotópica, Rio Paraíba do Sul, Mudanças no uso da terra.

## ABSTRACT

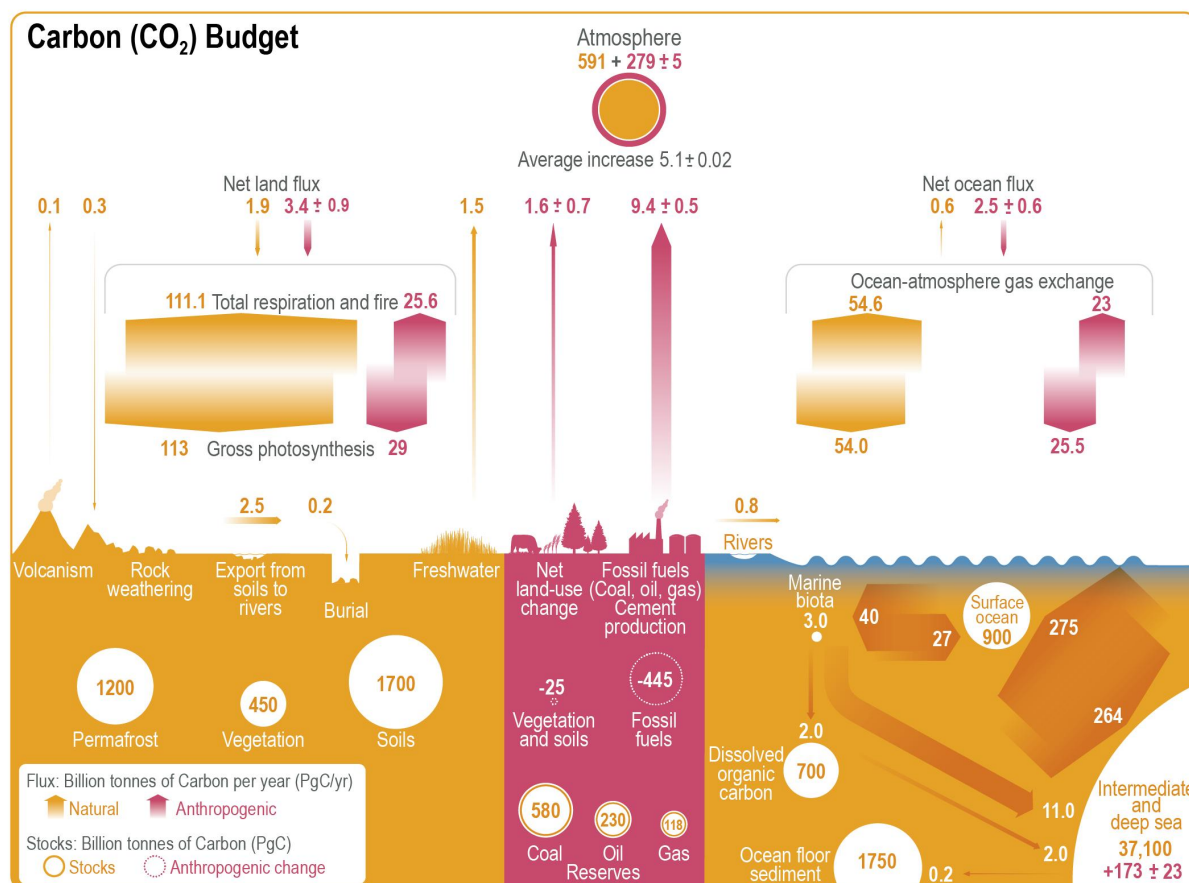
Tropical rivers play a crucial role in the carbon cycle, linking organic matter (OM) of continental origin and inorganic nutrients to the oceans, but few studies have been carried out on tropical rivers. The Paraíba do Sul River (PSR) is one of the most important water resources in the southeastern region of Brazil and has been suffering increasing anthropogenic impacts of different kinds throughout its drainage basin. The aim of this study was to identify the sources of dissolved organic matter (DOM) and particulate organic matter (POM) in the lower sector of PSR during the dry and flood periods, by analyzing chromophoric dissolved organic matter (CDOM) through its optical indices, isotopic signatures and elemental composition of carbon and nitrogen ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ), as well as evaluating their relationship with physical and chemical variables. Dissolved forms predominated during the dry season, while particulate forms increased during the flood. However, it was not possible to observe any significant difference between the dry and rainy periods for the particulate and dissolved fractions. In general, the optical indices of the MOD indicated the dominance of low molecular weight, photodegraded compounds with low aromaticity and a strong influence of microbial biomass of the study period. The mixing model and the isotopic signatures of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  showed sewage as an important source, which probably boosted local primary productivity, resulting in lighter isotopic signatures for  $\delta^{13}\text{C}$  (-29.2‰ to -23‰) and higher proportions of sources such as  $\text{C}_3$  plants and phytoplankton in the mixing model. In addition, when the period was analyzed separately, differences were observed in the factors that regulate the variability of the different contributions of OM. This behavior can be explained by the wide variability observed in the flow levels in each of the periods, especially in the flood period, which showed maximum values similar to the highest recorded flows, and minimum values below the averages of the PSR historical series, which is a possible reflection of climate change. Thus, the results found indicate that the hydrological cycle and land use are the main drivers of variation in the sources and characteristics of OM in the lower reaches of the RPS.

**Key-words:** Chromophoric dissolved organic matter, Isotopic composition, Paraíba do Sul River, Land use change.

# 1. INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 - O papel dos rios para o ciclo do carbono e fatores reguladores

Os rios são importantes para o ciclo global do carbono pois são responsáveis pelo transporte de matéria orgânica (MO) e nutrientes até os oceanos, conectando mais de 87% da superfície terrestre da Terra com as regiões costeiras (Battin et al., 2008; Cole et al., 2007). Os rios são locais de transformação ativa pois desempenham papel-chave no sequestro, transporte e mineralização do carbono. Desta forma, esses ambientes são suscetíveis a alterações climáticas e antropogênicas, causando impacto direto nos fluxos globais de carbono (Battin et al., 2009; Dai et al., 2012) (Figura 1). Portanto, alterações na vazão dos rios, como as causadas por desvios e barragens ao longo de seu curso, ou por modificações no regime sazonal da vazão, provocam mudanças no tempo de residência da água e na realocação do volume hídrico disponível, o que afeta os processos de decomposição, a quantidade e qualidade do carbono transportado até os oceanos. (Bhattacharya & Osburn, 2021; Ma et al., 2021; Minor & Oyler, 2021; Wohl et al., 2017; Zhou et al., 2021; A. Coble et al., 2020; A. A. Coble et al., 2022; Park et al., 2018).



**Figura 1. Balço global de carbono.** As setas amarelas representam os fluxos anuais de carbono (em PgC a) associado ao ciclo do carbono estimado para o período pré-industrial. As setas rosas representam os fluxos antropogênicos para os anos de 2010-2019. Os círculos representam os estoques de carbono no período pré-industrial (amarelo) e as mudanças antropogênicas nesses estoques (rosa). Fonte: IPCC, 2023.

Por outro lado, o aumento na exportação de matéria orgânica dissolvida (MOD) de origem terrestre devido à variação no regime de vazão dos rios é um dos principais estressores para as mudanças globais no ciclo do carbono (Lønborg et al., 2020). Em períodos de alta vazão a conectividade entre o rio e a bacia de drenagem tende a ser mais intensa, levando a uma maior exportação de MOD da bacia de drenagem para o corpo hídrico. Essa conectividade é intensificada pelos efeitos das mudanças climáticas nos níveis de pluviosidade a partir da ocorrência de eventos extremos mais frequentes, intensificando essa exportação (Raymond et al., 2016). Esse aumento favorece os processos de mineralização da MO como os processos de respiração microbiana e de fotorrespiração resultando no aumento da produção de gases como CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, na concentração de nutrientes dissolvidos e



modificações na qualidade da MOD (Bhattacharya & Osburn, 2021). O incremento na disponibilidade de nutrientes dissolvidos pode resultar também no aumento da produção de biomassa fitoplactônica e a redução na concentração de oxigênio dissolvido (Park et al., 2018; Y. Zhang et al., 2021). Por outro lado, o aumento no volume de vazão pode resultar na redução da concentração de nutrientes devido ao efeito da diluição, afetando a atividade biológica local. Este comportamento pode ser visto principalmente nas concentrações de nitrogênio e fósforo, em que este último, quando encontrado em sua fração particulada é rapidamente removido da água, enquanto o nitrogênio tende a se assentar dentro do rio (Gao et al., 2018).

Os solos tropicais são os maiores reservatórios de carbono do mundo (Drake et al., 2019). Estudos sugerem que cerca de 5,1 Pg de C por ano de origem terrestre são transferidos para ecossistemas aquáticos continentais, sendo que na última década houve um aumento de 0,3 Pg de C por ano nesse valor. Essas estimativas podem ser ainda maiores quando consideramos as interferências antrópicas atuais e os efeitos das mudanças climáticas (Drake et al., 2018). Dentre as atividades antrópicas, as mudanças no uso da terra são as mais impactantes. Nos últimos anos, lavouras e pastagens ocupam cerca de 40% da superfície terrestre, sendo a agricultura o maior impacto humano, principalmente em regiões tropicais (Spencer et al., 2019).

No Brasil, a maior ocupação de áreas não florestadas é destinada à agropecuária (33,2%) (MapBiomass, 2023). O processo de conversão de áreas florestadas em áreas para atividades agropecuárias gera alterações no escoamento superficial e no processo de infiltração da água no solo. Essas mudanças afetam o fluxo de vazão, bem como a carga de nutrientes que será transportada pela bacia hidrográfica, causando problemas como assoreamento, eutrofização, perda de biodiversidade e floração de algas e cianobactérias (Mello et al., 2020). A agricultura ocupa o posto de maior atividade econômica no Brasil e é um dos responsáveis pelo aumento da carga de nutrientes e da quantidade de matéria orgânica transportada pelos rios em todo o mundo (Hu et al., 2022; Martinelli et al., 2010). Sendo assim, a ocorrência de eventos extremos, como eventos de inundação (Liu et al., 2020; Wilby, 2019; Zhou et al., 2021), tende a uma maior mobilização de carbono orgânico dissolvido (COD) e de fósforo orgânico (PO) na presença de atividades agrícolas, principalmente em áreas voltadas para a criação de gado (George et al., 2018).

A MO mobilizada dos solos degradados por agricultura e desmatamento apresenta menor aromaticidade em comparação a de solos de florestas, o que sugere que a MO proveniente de solos antropizados apresenta maior vulnerabilidade a degradação microbiana liberando gases como CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e reduzindo a concentração de O<sub>2</sub> na água (Drake et al., 2019; Zhou et al., 2021). Entretanto, um estudo recente aponta que a composição da MOD e do reservatório de nutrientes pode variar conforme o tipo de atividade agrícola que está sendo desempenhada na bacia de drenagem, bem como entre os diferentes tipos de solo (Yates et al., 2022). Dessa forma, representar a atividade agrícola como um tipo único de fonte de MO é representar de forma equivocada a carga transportada em rios.

O lançamento de efluentes domésticos e industriais sem tratamento também são fatores que alteram o MO presente em ecossistemas aquáticos (Liao et al., 2022). A MOD proveniente de fontes pontuais apresenta maior biodisponibilidade em função das elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo (Ma et al., 2021). Além disso, o incremento da carga desses nutrientes promove o aumento da produção primária e do metabolismo fitoplanctônico, resultando no aumento de compostos orgânicos com baixa massa molecular e rico em proteínas (Ma et al., 2021; Wohl et al., 2017; Yates et al., 2022).

## **1.2 - Mudanças climáticas e impactos antrópicos no Rio Paraíba do Sul**

A ocorrência e intensidade de eventos climáticos extremos vem aumentando nos últimos anos em todo o mundo, como a ocorrência de furacões, aumento na temperatura, chuvas ou secas extremas (IPCC, 2023; WMO, 2023). Nos casos de ciclones e chuvas intensas, o resultado são altas descargas de nutrientes e matéria orgânica para os ecossistemas costeiros, levando ao aumento da biomassa fitoplanctônica, depleção de oxigênio e produção de CO<sub>2</sub> causada principalmente por processos de mineralização da matéria orgânica (Paerl et al., 2019). Além disso, as mudanças climáticas já afetam direta ou indiretamente toda população mundial, deixando-os extremamente vulneráveis (Wilby, 2019).

Dentre as consequências diretas relacionadas às mudanças no clima está alteração no nível dos rios em função de modificações no regime de chuvas.

Estudos como o realizado por van Vliet et al. (2013) indicam o aumento na sazonalidade das vazões dos rios ao redor mundo, ou seja, com os períodos de cheias e secas mais extremos. Além disso, foi previsto o aumento na temperatura da água e redução do volume de vazão, com os maiores impactos registrados no sudeste dos Estados Unidos, Europa, no leste da China, sul da África e sul da Austrália. Entretanto, não só as mudanças climáticas são as responsáveis por alterações no volume dos rios, a ação antrópica, como as mudanças no uso da terra, barragens e desflorestamento, também são fatores estressores para o nível dos rios (Coble et al., 2020). Ademais, alterações no volume das descargas fluviais podem influenciar no processo de acidificação estuarina, pois esses ecossistemas refletem os processos que ocorrem em nível local e regional, ou seja, o aumento no volume das descargas fluviais, principalmente aquelas oriundas de bacias antropizadas, tendem a intensificar esse processo (Bednaršek et al., 2021).

No Brasil, a bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (RPS) é um caso destacado porque seu trajeto é intensamente industrializado e populoso, com mais de 22,6 milhões de pessoas dependendo diretamente dos recursos hídricos do RPS. Os principais usos das águas do RPS são para o abastecimento, diluição de esgoto, irrigação e geração de energia elétrica. Já em relação ao uso dos solos da bacia, 55% são destinados para áreas não florestadas, e atualmente a bacia conta com apenas 11% da sua cobertura vegetal original. Além disso, a bacia possui 10 reservatórios principais e inúmeros desvios em seu percurso, onde o sistema Paraíba/Guandu é um dos mais importantes (AGEVAP, 2020). Ao todo, os empreendimentos ao longo da bacia comprometem cerca de 58% da vazão (Lanna, 2023).

A bacia do RPS passou por um intenso período de estiagem entre os anos de 2014 a 2015, considerada a maior estiagem em 85 anos (Marengo et al., 2015). Essa estiagem estava associada a ocorrência de eventos de precipitação anômalos causados por teleconexões geradas a partir de uma fonte de calor tropical no norte/nordeste da Austrália (Coelho et al., 2016), evento esse que afetou diretamente o volume de vazão e a disponibilidade hídrica, como no reservatório Paraibuna, o maior reservatório da bacia, que apresentou apenas 1,09% do seu volume efetivo nesse período (Marengo et al., 2015; Pacheco et al., 2017). De

acordo com Britto et al. (2016) serão necessários anos consecutivos de chuvas acima da média de precipitação para retornar aos valores normais em água bruta.

Dessa forma, diante de um cenário de degradação dos recursos hídricos intensificado pelos efeitos das mudanças climáticas, os estudos de monitoramentos de recursos hídricos de longa duração são cada vez mais importantes. Esses estudos fornecem informações sobre as variações encontradas no ecossistema, a nível populacional e ecossistêmico. Os dados de longo prazo fornecem evidências para analisar esse tipo de mudança (Lohner & Dixon, 2013). Em um cenário de mudança no clima, a falta de dados provenientes de monitoramento realizado por estudos de longa duração dificulta a realização de pesquisas sobre previsão de eventos climáticos (Wilby, 2019) e conseqüentemente seus efeitos no funcionamento de ecossistemas lóticos. Uma vez que mudanças de longo prazo são encontradas, essas podem e devem ser comunicadas as agências responsáveis para análise e planejamento da melhor forma para resolução ou mitigação de problemas (Lohner & Dixon, 2013).

### **1.3 - Matéria orgânica dissolvida e particulada**

A MO é o componente base de toda forma de vida no planeta. A MO é composta por moléculas orgânicas como polissacarídeos, proteínas, substâncias húmicas, lignina, celulose e aminoácidos provenientes da degradação de plantas terrestres, animais, macrófitas, algas e bactérias. A MO fornece energia para o funcionamento dos ecossistemas e é a rede de ligação entre os ecossistemas terrestres em seu *continuum* até os oceanos (Derrien et al., 2019; Findlay & Parr, 2017; Raymond et al., 2016). Os oceanos armazenam cerca de 692 Pg de MO, desta, a fração dissolvida é considerada o maior reservatório de carbono orgânico (CO) da Terra, com concentração similar a presente na atmosfera (Hansell et al., 2009; Lønborg et al., 2020). Conforme mencionado anteriormente, os rios são responsáveis pelo transporte de grande parte da MO que chega até os oceanos, o que os torna componentes importantes para o ciclo global do carbono. De acordo com Schlünz e Schneider. (2000), 0,43 Pg de CO são transportados anualmente para os oceanos, desses, 10% são armazenados no sedimento. Entretanto, estudos

recentes a partir de estimativas globais sugerem que os fluxos de MOD dos rios para os oceanos sejam da ordem de  $0,25 \text{ Pg C ano}^{-1}$  (Yates et al. 2023; Xu et al. 2024).

As fontes para esses reservatórios podem ser divididas em autóctones e alóctones. As fontes autóctones são aquelas em que a MO é produzida por organismos derivados da biota aquática, como os organismos planctônicos, bactérias e macrófitas aquáticas. Por outro lado, as fontes alóctones naturais são aquelas em que a MO é produzida fora do corpo hídrico e posteriormente disponibilizada na água, como restos de plantas vasculares, exsudato de raízes, MO proveniente da decomposição nos solos e compostos vindos da atmosfera. Dentre as fontes alóctones não-naturais destacam-se aquelas provenientes de atividades antrópicas, como insumos de fertilizantes orgânicos, lançamento de esgoto doméstico e industrial, e o carbono vindo de queimadas (carbono negro). As características da MO refletem as influências de suas fontes e os processos físicos e biogeoquímicos pelos quais passou (Esteves, 2011; Maciejewska & Pempkowiak, 2014; Findlay & Parr, 2017; Marques et al., 2017; Derrien et al., 2019).

A MO é dividida entre as formas particulada (MOP  $>0,2/0,45/0,7 \mu\text{m}$ ) e dissolvida (MOD  $<0,2/0,45/0,7 \mu\text{m}$ ), em que o tamanho entre essas duas formas é o que definirá a sua função, e ambas as são componentes importantes para o ciclo do carbono (Derrien et al., 2019; Findlay & Parr, 2017). O carbono é o principal traçador utilizado em estudos sobre a dinâmica da MO, e da mesma maneira este é dividido entre as formas dissolvida (COD) e particulada (COP). Em ecossistemas de água doce o COP, constitui uma pequena parte do estoque de CO (Lau, 2021). Já o COD, é considerado como a forma de CO com maior abundância em ecossistemas lacustres. Entretanto as proporções dessas formas podem variar de acordo com ambiente, por exemplo, em rios pertencentes a bacias hidrográficas com maior incidência de processos erosivos a proporção de COD:COP pode chegar à paridade (Tranvik et al., 2018; Wetzel, 2001). Por outro lado, em ambientes moderadamente produtivos a proporção entre COD:COP pode variar de 3:1 a 5:1 (Wetzel, 2001).

A MOP, é caracterizada por conter um material menos degradado, com presença de moléculas maiores e de menor solubilidade (Ji et al., 2024; Lavallee et al., 2020). O seu principal traçador, o COP, é encontrado geralmente suspenso na coluna d'água ou preso ao sedimento. Suas fontes autóctones são o fitoplâncton e o perifíton e as fontes alóctones estão as partículas orgânicas provenientes do

intemperismo da bacia de drenagem e dos processos de lixiviação do solo (Esteves, 2011; Lau, 2021; Schlünz & Schneider, 2000; WETZEL, 2001). As características moleculares do COP influenciam na sua capacidade de armazenamento, pois apresenta menor labilidade e resistência a degradação microbiana. Assim, apenas 35% do COP exportado para os oceanos é degradado rapidamente, o restante (65%) permanece armazenado no sedimento por longos períodos, contribuindo para estoque global de carbono (Galy et al., 2015; Gao et al., 2022; Nakhavali et al., 2024; Schlünz & Schneider, 2000).

A MOD é caracterizada por ser composta por materiais mais degradados e de característica recalcitrante (Roth et al., 2019). De acordo com Wetzel (2001) a MOD é composta, em média, de 83,7% de carboidratos, 15,6% de proteína bruta, 0,7% de lipídeos. Dessa proporção, a parte majoritária é composta por materiais denominados ácidos húmicos e fúlvicos, estes são ácidos orgânicos com anéis aromáticos provenientes da decomposição de plantas vasculares por microrganismos (Findlay & Parr, 2017). O principal traçador de MOD é o COD, este é considerado como a forma de CO dominante nos ecossistemas aquáticos, sendo derivada em grande parte da decomposição e excreções dos organismos, pelos processos de adsorção e sorção, precipitação e dissolução, da ação da precipitação sobre os solos, por meio da lixiviação de resíduos vegetais e do intemperismo químico (Minor & Oyler, 2021; Schlünz & Schneider, 2000). De forma geral, o COD é considerado resistente a degradação microbiana, entretanto, essa forma de carbono é mais suscetível ao processo de mineralização por meio da fotodegradação. Devido a sua alta reatividade, o COD é rapidamente convertido a formas inorgânicas, como o CO<sub>2</sub>, retornando para a atmosfera (Gao et al., 2022; Minor & Oyler, 2021; WETZEL, 2001). Portanto, o COD é considerado componente crítico para o ciclo global do carbono (Nakhavali et al., 2024).

### **1.3.1 - Matéria Orgânica Dissolvida Cromófora**

A matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) é a fração opticamente ativa de MOD, que absorve luz nos comprimentos de onda do ultravioleta (UV) e na faixa do visível e emite fluorescência (Coble, 2007). Assim como a MOD, a MODC pode ter origem autóctone ou alóctone. Também chamado de substância amarela ou

*gelbstoff*, a MODC é composta principalmente por aminoácidos aromáticos, fenóis, lignina e substâncias húmicas. As características químicas do MODC são as responsáveis por suas propriedades ópticas, que são importantes para proteção dos organismos e atenuação da luz que penetra nos corpos aquáticos, sendo também um importante parâmetro para a produtividade aquática (Coble, 2007). Suas propriedades ópticas fornecem informações sobre as propriedades químicas, processos químicos, físicos e biológicos, e fontes de MOD, bem como sobre a quantidade de MOD relacionada a essas fontes (Mostofa et al., 2013; Shang et al., 2021; Y. Zhang et al., 2021).

As mudanças no uso da terra e o aumento no lançamento de esgoto sem tratamento têm afetado as concentrações de MOD em diferentes rios do mundo. Uma das consequências dessas mudanças é o aumento da entrada de matéria orgânica “colorida” nos ecossistemas aquáticos, a qual atua como “escudo”, atenuando a penetração solar nos corpos aquáticos, reduzindo a produtividade primária e aumentando a degradação microbiana. Esse processo tem como consequência a produção de gases formadores do efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>, causando alterações na biota aquática (Drake et al., 2019; Park et al., 2018; Raymond et al., 2016; Spencer et al., 2016). Além disso, altas concentrações de MODC estão associadas a presença de mau cheiro e compostos tóxicos na água, bem como a presença de compostos carcinogênicos (Findlay & Parr, 2017). Por ser entendida como um excelente traçador de COD de origem terrestre, o estudo da MODC é fundamental para identificar os caminhos e as fontes de carbono até os oceanos, bem como auxiliar na compreensão do papel dos ecossistemas de água doce no ciclo global do carbono.

### **1.3.2 - Metodologias para o estudo da MO**

O grau de degradação dos recursos hídricos é um grande problema em todo o mundo. As mudanças do uso da terra e a intensificação das atividades antrópicas são os principais responsáveis por esse processo de degradação, intensificados pelos efeitos das mudanças climáticas. Dessa forma, estudar e analisar o transporte de MOD é de grande importância para compreensão do seu papel no ciclo global do carbono e para proteção e gestão dos recursos hídricos (Drake et al., 2018; Spencer et al., 2019; Wilby, 2019).

A discussão sobre análise de MO apresenta diversas formas de analisar as concentrações e caminhos traçados entre os ecossistemas. As mais utilizadas são as análises de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ), espectrometria de massas por transformada de Fourier, ressonância ciclôtrônica de íons (FT-ICR MS), espectrometria de absorção UV visível, espectroscopia de fluorescência, combustão oxidativa, biomarcadores moleculares, entre outras (Coble, 2007; Lambert et al., 2016; Findlay & Parr, 2017; Hershey et al., 2017; Drake et al., 2018; Zhou et al., 2018; Souza & Pedrosa, 2019; Spencer et al., 2019; Y. Zhang et al., 202; Liao et al., 2022). Dentre as ferramentas citadas, neste trabalho vamos utilizar a análise de isótopos estáveis ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) e a espectrometria de absorção UV.

Os isótopos estáveis são traçadores frequentemente utilizados em estudos ecológicos, indo desde análises da teia alimentar à compreensão dos elementos no ciclo biogeoquímico. Os isótopos mais utilizados em estudos ambientais são  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ , e esses elementos são utilizados como traçadores ecológicos (Alonso-Hernández et al., 2020; Fry, 2006; Glibert et al., 2019). Em muitos estudos a utilização da espectrometria de absorção UV é complementar a utilização de isótopos estáveis (Johnston et al., 2018; Ke et al., 2019; Lambert, Bouillon, et al., 2016; Liao et al., 2022; Yates et al., 2022). A espectrometria de absorção UV é utilizada para caracterizar a fração colorida da MOD, ou seja, a MODC.

As propriedades ópticas da MODC para absorção de luz são caracterizadas por meio de coeficientes ópticos de absorção (Pedrosa et al., 2017), os quais são expressos por funções matemáticas com a finalidade de fornecer informações a respeito das características da MODC utilizando a absorção em diferentes comprimentos de onda. Os coeficientes ópticos mais utilizados para análise em ecossistemas aquáticos de água doce são  $S_R$ ,  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ ,  $a_{350}$ ,  $a_{254}$ ,  $SUVA_{254}$  (Coble et al., 2020; Derrien et al., 2019; Fichot & Benner, 2012; Lambert, Teodoru, et al., 2016; Massicotte et al., 2017; Mostofa et al., 2013; Shang et al., 2021; Yates et al., 2022).

O coeficiente da curva de razão espectral ( $S_R$ ) fornece informações sobre as características químicas da MOD, e pode ser utilizado como um descritor semiquantitativo da razão entre ácidos húmicos e fúlvicos, relacionando-se com a massa molecular da MOD (Helms et al., 2008), formado pela razão entre o



coeficiente da curva espectral em 275-295nm ( $S_{275-295}$ ) e o coeficiente da curva espectral em 350-400nm ( $S_{350-400}$ ), em que o primeiro é um proxy do peso molecular do MODC e está relacionado com processo de foto-oxidação na MOD e o último está associado a presença de lignina e compostos terrestres (Fichot & Benner, 2012; Ma et al., 2021; Y. Zhang et al., 2021). O coeficiente de absorção em 350 nm ( $a_{350}$ ) é um coeficiente relacionado a presença de COD na água e a relação com a MOD vinda de origem terrestre (Johnston et al., 2018). O coeficiente de absorção em 254 nm também é utilizado para identificar a relação com fontes terrestres de MOD, pois indica a presença de compostos aromáticos. A razão de absorção UV para o coeficiente de absorção em 254 nm ( $SUVA_{254}$ ) é dada pela normalização do  $a_{254}$  com a concentração de COD, em que este também está relacionado a presença de compostos aromáticos, servindo como um *proxy* entre os ecossistemas aquáticos e a MOD de origem terrestre (Massicotte et al., 2017).

## 2. HIPÓTESE

H1 – Neste trabalho esperamos que as variáveis físicas e químicas variem ao longo dos períodos de cheia e seca. O período de cheias, que geralmente ocorre durante o período de chuvas da região (outubro a março), promove o aumento da vazão e proporciona a entrada alóctone de compostos orgânicos e inorgânicos. No período das cheias algumas variáveis químicas, como as formas inorgânicas de nitrogênio ( $NO_3^-+NO_2^-+NH_4^+$ ) e COD, apresentam concentrações elevadas, que tendem a diminuir conforme a estabilização da vazão. Da mesma forma, variáveis físicas como a condutividade elétrica tendem a apresentar o mesmo comportamento, dado a maior capacidade de diluição fluvial nesse período. Por outro lado, o pH tende a apresentar o comportamento inverso, apresentando valores menores devido a maior entrada de matéria orgânica no início da cheia e apresentará valores maiores conforme a estabilização do volume de vazão, devido à capacidade intrínseca de tamponamento do RPS. No período de seca a maioria das variáveis físicas como, oxigênio dissolvido, temperatura e condutividade elétrica e químicas, como a clorofila *a*, tendem a apresentar concentrações maiores, devido a maior influência da radiação subaquática durante esse período, que apresenta menor turbidez e maior estabilidade hídrica, favorecendo a produtividade primária.

H2 – A nossa hipótese é de que a principal fonte de matéria orgânica na região de estudo durante o período de cheias será de origem alóctone, observando-se o aumento de sua concentração nesse período e assinaturas isotópicas mais pesadas para  $\delta^{13}\text{C}$ . Nesse período, esperamos que a matéria orgânica seja proveniente dos produtos de lixiviação e inundação de plantas  $\text{C}_3$ , e de outros materiais terrestres. Esperamos encontrar assinaturas isotópicas mais leves de  $\delta^{13}\text{C}$  durante o período de seca. Além disso, a concentração da MOD terrestre tende a diminuir e sua principal fonte será de origem autóctone, favorecida pela maior atividade fitoplanctônica e microbiana, devido a uma maior disponibilidade de nutrientes dissolvidos. Com relação a composição isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ), esperamos encontrar assinaturas mais leve durante o período de cheias devido a maior capacidade de diluição e assinaturas mais pesadas durante o período de seca referente a um maior crescimento de algas fitoplactônicas.

H3 - Os coeficientes ópticos analisados neste trabalho e relacionados à MODC são os coeficientes de absorção ( $a_{350}$ ,  $\text{SUVA}_{254}$ ) e de inclinação da curva espectral ( $S_R$ ,  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ ), os quais esperamos variar de acordo com o ciclo hidrológico. Assim, espera-se que seus valores estejam correlacionados com as variáveis físicas e químicas. Devido ao ciclo hidrológico, esperamos encontrar um aumento nos valores desses coeficientes e redução da razão da curva espectral ( $S_R$ ) e da curva espectral em 275-295nm ( $S_{275-295}$ ) durante a cheia, pois, seus valores tendem a diminuir conforme o aumento da massa molecular, vez que a MOD de origem terrestre vinda do solo tende a apresentar maior massa molecular e maior concentração de compostos húmicos e aromáticos. Inversamente, no período de seca, esperamos que a razão da curva espectral ( $S_R$ ) e a curva espectral em 275-295nm ( $S_{275-295}$ ) apresentem valores menores em relação ao período de cheia, devido à menor entrada de composto de origem terrestre e maior contribuição autóctone, com compostos menos aromáticos e de menor massa molecular, como, por exemplo, os liberados pelas macrófitas aquáticas e fitoplâncton.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi identificar as fontes de matéria orgânica nas frações particulada e dissolvida no baixo curso do Rio Paraíba do Sul (RPS) ao longo de um ciclo hidrológico, bem como avaliar a relação dessas com as variáveis físicas e químicas.

Objetivos específicos:

- Determinar a variação sazonal da vazão ao longo de um ciclo hidrológico e seus efeitos nos parâmetros físico-químicos da água;
- Identificar as principais fontes de MOD e MOP através das composições elementares (C/N) e assinaturas isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ );
- Identificar as principais fontes de MOD por meio de diferenças na MODC ao longo do ciclo hidrológico através dos índices  $a_{350}$ ,  $S_R$ ,  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$  e  $SUVA_{254}$ ;
- Analisar os efeitos da variação sazonal (período de cheia e seca) e fatores físicos e químicos nas concentrações e qualidade da MOD e MOP.

### 4. RESULTADOS

---

## ARTIGO

**Efeitos antropogênicos nas características da matéria orgânica dissolvida e particulada em um rio de médio porte do sudeste do Brasil**

## **Efeitos antropogênicos nas características da matéria orgânica dissolvida e particulada em um rio de médio porte do sudeste do Brasil**

Letícia Maria Evangelista de Souza<sup>1</sup>, Luciana de Oliveira Vidal<sup>1</sup>, Marina Satika Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Avenida Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 28013-602, Brasil.

### **Resumo**

Os rios tropicais desempenham papel crucial no ciclo do carbono, conectando a matéria orgânica (MO) dos solos aos oceanos. Apesar da importância, poucos estudos abordam os rios tropicais. O Rio Paraíba do Sul (RPS) na região Sudeste do Brasil enfrenta crescentes impactos antropogênicos em sua bacia. Este estudo visa identificar as fontes de matéria orgânica dissolvida (MOD) e particulada (MOP) em uma sessão no baixo curso do RPS nos períodos de cheia e seca, analisando índices ópticos da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) ( $a_{350}$ ,  $SUVA_{254}$ ,  $S_R$ ,  $S_{275-295}$  e  $S_{350-400}$ ) e a composições isotópicas e elementares de carbono e nitrogênio ( $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$ ). As formas dissolvidas predominam na seca, enquanto formas particuladas aumentam na cheia. Entretanto, não há diferença significativa entre as frações entre períodos de seca e cheia. Os elevados valores de  $S_R$  ( $>1$ ) e  $S_{275-295}$  ( $>10$ ) na cheia e na seca indicaram a presença compostos fotodegradados de baixo peso molecular, baixa aromaticidade e influência microbiana constante. Em relação a proporção das possíveis fontes, as plantas  $C_3$  destacaram-se com os maiores medianas (MOP - 34,2%, MOD - 39,8%), seguido por carbono fitoplanctônico (MOP - 15,3%, MOD - 27,2%) e o esgoto (MOP - 48,3%, MOD - 19,3%). Ao contrário do esperado a vegetação  $C_4$  contribuiu menos que o esperado (MOP - 13,3%, MOD - 16%), o que resultou em assinaturas mais leves para o  $\delta^{13}C$  (-29,2‰ a -23‰). As variações sazonais afetaram a MO, com ampla variabilidade, especialmente na cheia. Esses resultados indicam que as variações sazonais e usos da terra são os principais controladores das fontes e características da MO no RPS, com maiores implicações para rios tropicais devido às mudanças climáticas.

**Palavras-chave:** Atividades antrópicas, Mudanças no uso da terra, Matéria orgânica dissolvida cromófora, Composição isotópica, Mudanças climáticas.

## Introdução

Os rios são conectores importantes para o ciclo global do carbono (Cole et al., 2007; Raymond et al., 2016; Wohl et al., 2017). Em escala global, esses ecossistemas são os principais exportadores de carbono para os oceanos (Spencer et al., 2019; Drake et al., 2019, 2023). As exportações de COD e COP juntas correspondem a cerca de 50% do aporte total de carbono para os oceanos, sendo os rios tropicais, os maiores exportadores (Huang et al., 2012; Drake et al., 2023; Raymond & Spencer, 2015; Spencer et al., 2016). A quantidade e a composição da MO podem afetar as atividades dos ecossistemas aquáticos, como as taxas de produtividade primária e as taxas de respiração (Derrien et al., 2019; Hu et al., 2022; Yates et al., 2016).

As atividades realizadas em uma bacia de drenagem têm papel importante sobre a natureza da matéria orgânica dissolvida (MOD) que chega até os oceanos. Essas atividades determinarão as características químicas da MOD, afetando sua qualidade e quantidade transportada, bem como a concentração de nutrientes (A. Coble et al., 2020; Hu et al., 2022; Park et al., 2018; Yates et al., 2022). Dentre essas atividades, o lançamento de esgoto doméstico sem tratamento e as atividades agrícolas contribuem com quantidades substanciais de MOD rica em proteínas e de alta labilidade, com maior razão C:N e enxofre (Drake et al., 2019; Hosen et al., 2014; Hu et al., 2022; Zhou et al., 2022). Este cenário é agravado no Brasil porque 33,2% dos usos do solo são destinados para atividades agropecuárias (MapBiomas, 2023).

Estudo de longo prazo permitem avaliar a degradação dos recursos naturais e compreender o papel das atividades antrópicas e dos efeitos das mudanças no clima sobre as transformações bioquímicas da MO (Park et al., 2018; Xiao et al., 2023; Y. Zhang et al., 2021). A utilização de biomarcadores, como índices ópticos e isótopos estáveis, ajudam compreender melhor os processos biogeoquímicos do carbono, dos rios aos oceanos (Glibert et al., 2019; Hershey et al., 2017; Vidal et al., 2023). A análise da fração opticamente ativa da MOD, denominada matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC), permite inferir a origem, quantidades e características da MOD (Stedmon & Markager, 2003; Gonçalves-Araujo et al., 2019) por meio do cálculo de coeficientes ópticos ( $a_{350}$ ,  $SUVA_{254}$ ,  $S_R$ ,  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ ). Já as análises de

isótopos estáveis são ferramentas amplamente utilizadas para análise da MO. O  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  são os índices mais utilizados na literatura de ecossistemas aquáticos nesse tipo de análise, sendo possível identificar suas fontes através de modelos de mistura (Glibert et al., 2019), e, por meio desses, é possível encontrar evidências a respeito da massa molecular, aromaticidade da molécula, labilidade, recalcitrância, fontes, e transformações físicas e biológicas ocorridas na MO (Mostofa et al., 2013; Y. Zhang et al., 2021).

No Brasil, a região Sudeste caracteriza-se por ser a mais urbanizada do país (IBGE, 2022), na qual está localizado o rio Paraíba do Sul (RPS), considerado um dos mais importantes para a região e o mais importante para o Estado do Rio de Janeiro (ANA, 2020). O RPS é responsável por exportar  $8,3 \times 10^{-5}$  Pg C ano<sup>-1</sup> COD para o oceano (Figueiredo et al., 2011). A bacia do RPS apresenta um longo histórico de atividades agropecuárias e industriais, especialmente nas regiões do médio e do baixo curso do RPS, com intensa urbanização, favorecendo o processo de degradação de suas águas e a impossibilidade de utilizá-las em um futuro bem próximo (Cotovicz et al., 2012; Ovalle et al., 2013).

O estudo e monitoramento de rios é de grande importância local e mundial, pois possibilitam novas inferências e *insights* sobre os efeitos de impactos antropogênicos sobre os fluxos de carbono (Bhattacharya & Osburn, 2020; Wheeler & Gober, 2015; Wilby, 2019). A hipótese deste trabalho considera os efeitos dos impactos antropogênicos sobre os fluxos de carbono, aqui o carbono orgânico, pois as atividades antrópicas realizadas nos solos da bacia e as variações sazonais são os principais controladores das concentrações, fontes e características da matéria orgânica na sessão de estudo. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi identificar as fontes de matéria orgânica dissolvida e particulada em uma sessão no baixo curso do RPS nos períodos de cheia e seca utilizando a fração cromófora (MODC), as assinaturas isotópicas e composição elementar do carbono e nitrogênio ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) para analisar a relação desses com as variáveis físicas e químicas.

## Metodologia

### *Área de estudo*

A bacia do rio Paraíba do Sul (RPS) possui uma área de drenagem de 62.074 km<sup>2</sup>, percorre os estados de São Paulo, Minas Gerais ao Rio de Janeiro. O rio percorre 1.500 km até a sua foz no município de São João da Barra e conta com sete afluentes principais. Sua área abrange 189 municípios, destes, 35 são caracterizados como cidades industriais (Figura.2.a). A bacia apresenta grande relevância nacional, pois está situada na região mais industrializada e populosa do Brasil, responsável por gerar 12% do produto interno bruto (PIB) do país (CEIVAP, 2021). O território da bacia abriga 9,6 milhões de habitantes, no entanto, suas águas são responsáveis por abastecer cerca de 22,6 milhões de pessoas (AGEVAP, 2020).

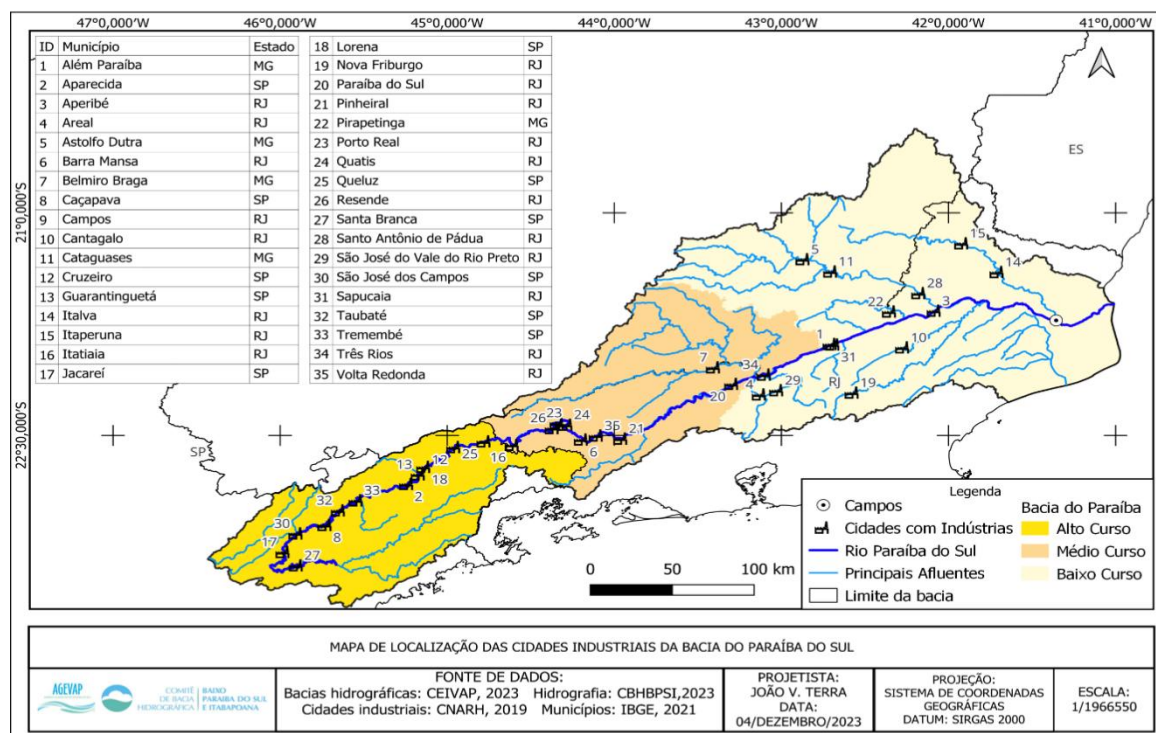
A bacia do RPS possui forma alongada e relevo bastante acidentado, cortando uma das poucas regiões do país com esse tipo de relevo, podendo atingir mais de 2.000 m de altitude (AGEVAP, 2011). O seu território pode ser dividido em três cursos principais (Figura.2.a): Alto curso – região com 7.300 km<sup>2</sup> onde está localiza a sua nascente, que é caracterizada pela topografia por declives acentuados e chuvas torrenciais; Médio curso – região com 27.500 km<sup>2</sup> e com baixa declividade; Baixo curso – região com 22.500 km<sup>2</sup>, trecho com baixa declividade e caracterizado pela monocultura da cana-de-açúcar e pastagens (Ovalle et al., 2013).

A cobertura vegetal do baixo curso do RPS é composta principalmente por campos e pastagens, que cobrem 79% da área em questão, vegetação secundária com 7,7%, áreas reservadas a agricultura com 5,9% e a cobertura florestal com 4,6% (CEIVAP, 2020). O baixo curso do RPS é considerada uma região urbanizada, com atividades econômicas que se concentram na pecuária e agricultura, com destaque para a produção canavieira, indústria sucroalcooleira, alimentícia, extração de brita e pedras ornamentais (Lima, 2008; Meneses et al., 2009; Ovalle et al., 2013).

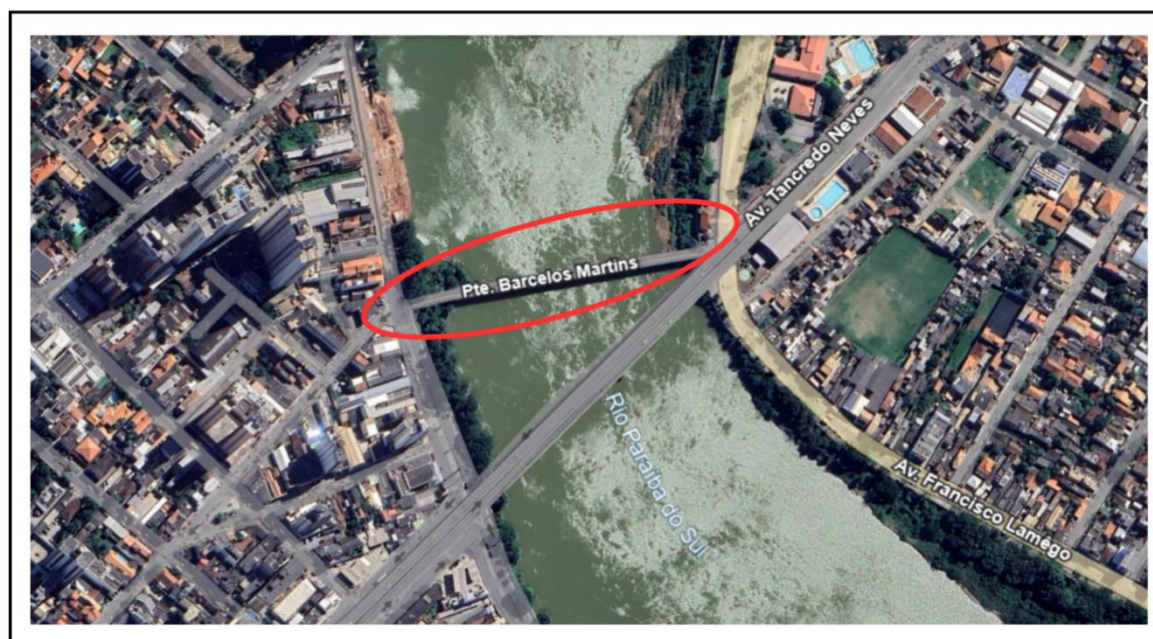
É importante destacar que o ponto de amostragem do presente estudo localiza-se no baixo curso do RPS, o qual foi selecionado como área de estudo para esse trabalho por representar a saída da bacia, a última região antes da foz. Este se localiza dentro da cidade de Campos dos Goytacazes, o qual sofre influência direta da urbanização recebendo parte da carga de poluentes geradas ao longo do percurso do RPS (Kahn et al., 2017). O baixo curso do RPS apresenta dois

tributários principais, os Rio Pomba e Rio Muriaé, e apresenta áreas de relevos com declividade e extensões com áreas planas (Alves & Siqueira, 2017).

a)



b)



**Figura 2. Mapa da área de estudo.** a) Mapa da bacia do rio Paraíba do Sul com destaque para os cursos do alto, médio e baixo, curso principal, afluentes, cidades industriais e cidade de coleta. b) Local de coleta. Fonte: Google Earth.



### *Amostragem e métodos analíticos*

As coletas foram realizadas em um ponto no trecho final do baixo curso do RPS, em Campos dos Goytacazes - RJ (21°45'06.9"S 41°19'33.0"W) (Figura.2.b) nos anos de 2022 e 2023. A amostragem foi realizada de forma quinzenal, entre março de 2022 e abril de 2023, totalizando 22 coletas, com 10 coletas no período de cheia e 12 coletas no período de seca. O período de seca foi caracterizado por baixas vazões, ocorreu entre a abril a setembro de 2022 e o de cheias, caracterizado por altas vazões, ocorreu entre outubro de 2022 a março de 2023, esta caracterização foi baseada no período de chuvas da região (COHIDRO, 2014). A coleta de água, foi realizada com um amostrador de metal acoplado a uma garrafa de vidro âmbar de 5 L, destes 4L foram reservados em duas garrafas de polietileno, cada uma com 2L, para análises de nutrientes dissolvidos e determinação isotópica. A temperatura, condutividade elétrica, pH e oxigênio dissolvido foram mensuradas em campo com um medidor multiparâmetros (AKSO AK88).

As amostras coletadas e devidamente armazenadas, foram levadas para análise no Laboratório de Ciência Ambientais (LCA), do Centro de Biociência e Biotecnologia da Universidade Estadual do norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). O material coletado foi dividido em subamostras filtradas por membranas GF/F e estocadas em freezer para determinação de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), conforme indica (Carmouze, 1994). O carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio dissolvido (NTD) foram medidos por oxidação catalítica em alta temperatura em um analisador de carbono (Shimadzu TOC-V CPH). A determinação de fósforo total (PT) foi determinada por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Varian 720-ES) A estequiometria dos elementos foi determinada a partir da razão molar entre as concentrações de C e N. O material particulado em suspensão (MPS) foi determinado por gravimetria após filtração (0,45 $\mu\text{m}$  de poro). O fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) foram determinados por cromatografia iônica (Methrom 861 Advanced Compact IC).

### *Análise e cálculos MODC*

A análise da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) seguiu a metodologia de (Lambert, et al., 2016), com leitura de absorvância em amostras filtradas em filtros de porosidade 0.7 $\mu\text{m}$  seguido de filtros 0.2  $\mu\text{m}$  e acondicionadas

em frascos escuros, a 4 °C por no máximo 2 meses. A leitura foi realizada em comprimentos entre 200-700 nm com intervalo de 1nm, em cubeta de quartzo de 1 cm, com água ultrapura como branco. Após a subtração dos brancos do espectro, a correção para espalhamento e índice de refração foi realizada inserindo o espectro de leitura entre 200-700 nm conforme a equação (1):

$$A_{\lambda} = A_0 e^{-S(\lambda-\lambda_0)} + K$$

Em que  $A_{\lambda}$  e  $A_0$  são a absorbância medida em um determinado comprimento de onda e  $\lambda$  e em um comprimento de onda de referência  $\lambda_0 = 375$  nm, respectivamente, já  $S$  é o coeficiente de inclinação espectral ( $S$ ) e foi estimado via ajuste não linear, conforme a equação de inclinação espectral ( $\text{nm}^{-1}$ ), que descreve o declínio exponencial aproximado da absorção de acordo com o aumento do comprimento de onda.  $K$  é uma constante associada a alterações de linha de base não relacionadas a MODC.

O coeficiente de absorção ( $a_{(\lambda)}$ ) foi obtido através da equação (2):

$$a_{(\lambda)} = 2.303 \times A_{(\lambda)}/L$$

Onde:  $a_{(\lambda)}$  é o coeficiente de absorção de um determinado comprimento de onda  $\lambda$ ,  $A_{(\lambda)}$  é absorbância corrigida no comprimento de onda  $\lambda$ ,  $L$  é o comprimento da cubeta em metros (0.01 m). A atividade óptica da matéria orgânica ( $a_{(\lambda)}$ ) é dada pela razão entre  $a_{(\lambda)}(\text{m}^{-1})$  e a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) ( $\text{g m}^{-3}$ ).

A curva da razão espectral para os intervalos de 275-295 nm ( $S_{275-295}$ ) e 350-400 nm ( $S_{350-400}$ ) foi analisada por meio de regressão linear do logaritmo do espectro de  $a$  versus o comprimento de onda (Helms et al., 2008). A taxa de razão espectral  $S_R$  é calculado pela razão  $S_{275-295}$  e  $S_{350-400}$ , e foi utilizado de forma semiquantitativa para caracterizar a fonte e a composição da MODC (Helms et al., 2008). O  $SUVA_{254}$  foi calculado como a absorbância UV em  $\lambda=254$  nm ( $A_{254}$ ) normalizada para a concentração de COD. O coeficiente  $a_{350}$  foi utilizado para caracterizar a concentração e o ciclo biogeoquímico da MODC, sendo calculado conforme a equação (2) (Lambert, Teodoru, et al., 2016; Y. Zhang et al., 2021).

#### *Determinação elementar de isotópica*

A determinação elementar (C e N) e isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) foi realizada por extração na fase sólida da matéria orgânica dissolvida (MOD) em águas fluviais, seguindo metodologia de (Dittmar et al., 2008). A retenção do MOD foi feita em colunas de resina (1g PPL, Agilent) eluídas com metanol em *overnight*. A amostra de água (1 L) foi acidificada para pH 2 com HCl (32%) para aumentar a eficiência na extração de ácidos carbônicos e fenóis. A coluna foi anexada ao frasco com a amostra acidificada passada por gravidade em tubos de teflon (2mm) com adaptador Luer.

Os tubos foram secos em fluxo de  $\text{N}_2$  e eluídos com 8 mL de metanol (grau HPLC). Desse volume, 800 a 1600  $\mu\text{L}$  foram estocados em recipientes de vidro calcinado e evaporado até a secura sob fluxo de  $\text{N}_2$ . O volume seco foi dissolvido em 50  $\mu\text{L}$  de metanol e em seguida adicionado lentamente em recipiente de estanho e seco a  $60^\circ$  por 24 horas. Ainda, a composição elementar e isotópica foi determinada no Analisador Elementar (Flash 2000) acoplado a um Espectrômetro de Massas (Delta V Advantage Isotope Ratio Mass Spectrometer). A determinação da composição isotópica da matéria orgânica particulada no MPS foi realizada a partir dos filtros GF/F, provenientes das filtrações anteriores foram analisadas no mesmo equipamento.

Os resultados isótopos estáveis de carbono e nitrogênio foram expressos neste trabalho por meio da notação “delta” ( $\delta$ ):

$$\delta^{13}\text{C} \text{ ou } \delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = [(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000$$

O conteúdo de carbono e o nitrogênio no MPS foi determinado empregando um analisador elementar (Flash 2000, Organic Elemental Analyzer, Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) e expressos em percentagens (%) e os da composição isotópica em (‰). A precisão foi obtida a partir de três réplicas usando uma amostra certificada de solo com baixo teor orgânico (Elemental Microanálise), realizada a cada 20 amostras, sempre acima de 95%. Os limites de detecção para C e N foram de 0,05% e 0,02%, respectivamente. As composições isotópicas de carbono e nitrogênio foram realizadas usando o espectrômetro de massa (Delta V Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS, Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) acoplado ao analisador elementar através de uma interface Conflo IV. A razão do isótopo estável de carbono foi expressa como  $\delta^{13}\text{C}$ , relativo ao

padrão Pee Dee Belemnite (PDB) e do isótopo estável de nitrogênio como  $\delta^{15}\text{N}$ , relativo ao nitrogênio atmosférico.

### *Análises estatísticas*

As análises estatísticas foram conduzidas utilizando o IDLE RSTUDIO em linguagem R. O teste *Shapiro-Wilk* foi aplicado para verificação da normalidade dos dados, utilizando a função base *Stats* (R Core Team, 2024). Entretanto, os dados não seguem a distribuição normal. O teste-U de *Mann-Whitney* foi utilizado para verificar a variação sazonal para as variáveis de interesse, por meio da função *wilcox.test* do pacote *Rstatix* (Kassambra, 2023). A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para verificar o agrupamento das variáveis de acordo com as mudanças sazonais, utilizando os pacotes *FactoMineR*, *ggrepel* e *factoextra* (Sebastien et al., 2008; Slowikowski, 2024; Kassambara and Mundt, 2020). Além disso, utilizamos o teste de correlação de *Spearman* ( $p < 0,05$ ) no software *Jamovi*, para verificar a existência de correlação entre as variáveis analisadas.

O modelo de mistura foi realizado por meio do pacote SIMMR (Stable Isotope Mixing Model in R) (Parnell & Inger, 2023). O pacote SIMMR foi utilizado para calcular a contribuição por diferentes fontes para uma terminada mistura por meio de uma estrutura Bayesiana, onde a proporção das fontes são estimadas utilizando suas assinaturas isotópicas (Govan et al., 2023). Os valores relativos as fontes para o esgoto foram obtidos por Sobrinho et al. (2023), para o fitoplâncton em Alves et al. (2017) e as demais fontes por Ribas (2012).

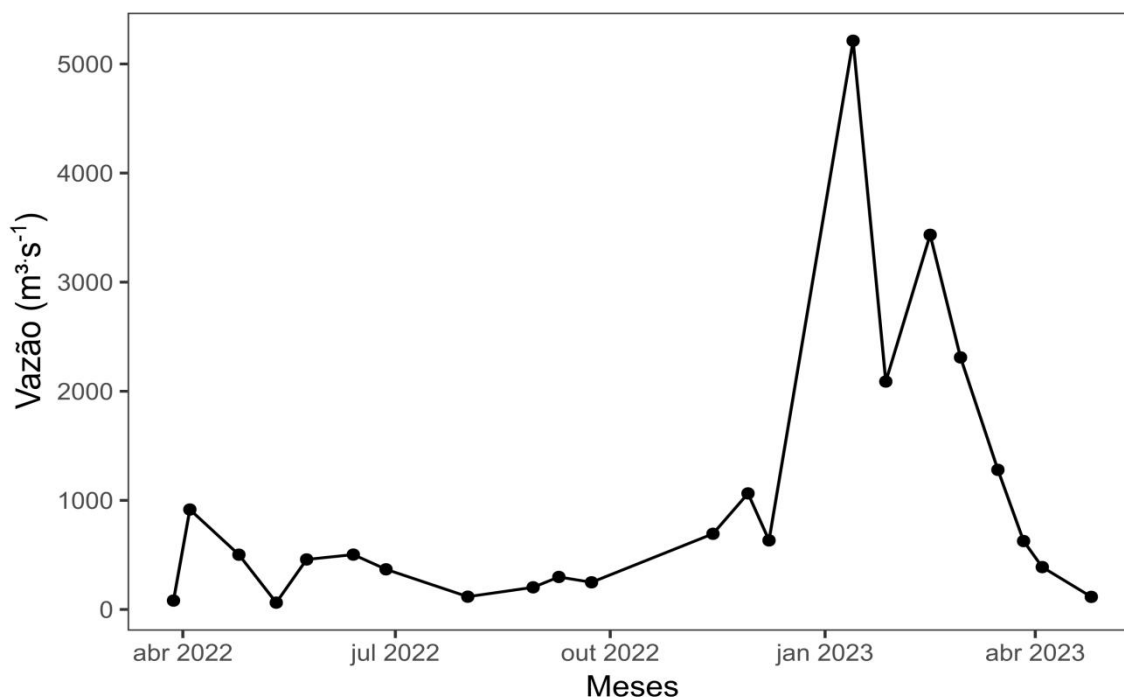
**Tabela 1.** Médias e desvio padrão (DP) das assinaturas isotópicas para as possíveis fontes de matéria orgânicas utilizadas no modelo de mistura. As letras sobrescritas "a" são as assinaturas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  da MOP e "b" são as assinaturas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  da MOD. As demais fontes são provenientes da fração particulada.

Fontes	$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{15}\text{N}$		Referências
	Média±DP				
Esgoto	-23±1,21 <sup>a</sup>	-25,6±0,98 <sup>b</sup>	6,9±1,68 <sup>a</sup>	9,5±10,78 <sup>b</sup>	Vidal et al. Em preparação
Fitoplâncton	-30±3,07		3,9±2,30		(Alves et al., 2017)
Planta C <sub>3</sub>	-31±1,42		4,41±3,76		(Ribas, 2012)
Planta C <sub>4</sub>	-12,8±0,21		4,40±9,90		(Ribas, 2012)

## Resultados

### *Vazão e parâmetro físico-químicos ao longo do ciclo hidrológico*

A variação intra-anual no volume de vazão na região foi influenciada pela sazonalidade, que está relacionada ao regime de chuvas, sendo diferenciados como períodos de seca (Abr-22 a Set-22) e de cheia (Nov-22 a Mar-23) (Figura.3). Os resultados encontrados para a variação intra-anual da vazão mostraram diferença significativa entre os dois períodos do ciclo hidrológico ( $p < 0,01$ ) (Tabela.2). Os valores de vazão variaram entre  $81 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  a  $5.213 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  com média de 1742 no período de cheia (Tabela.2), com os maiores valores registrados durante este período (Figura.3.a). Já os valores de vazão variaram entre  $62 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  a  $916 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  com média de 348 (Tabela.2, Figura.3) no período de seca.



**Figura 3.** Histograma de vazão do Baixo Paraíba (Mar-22 a Abr-23).

As variáveis Temperatura, MPS, CE e clor-a apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os períodos de cheia e seca (Tabela.2). No período de cheia, a temperatura e o MPS apresentaram médias de  $28^{\circ}\text{C}$  e  $78,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , com valores maiores aos observados durante o período de seca, com médias de  $25^{\circ}\text{C}$  e  $29,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela.2, Figura.4.b e c). Por outro lado, CE e clor-a apresentaram as maiores médias no período de seca com valores de  $96,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $21,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , enquanto no período de cheia apresentaram médias menores, com valores de  $70,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela.2, Figura.4.d, e). As variáveis OD, NTD, NID,  $\text{PO}_4^{3-}$ , pH e PT não apresentaram diferença significativas entre o período de cheia e seca. Contudo, OD, NTD e  $\text{PO}_4^{3-}$ , apresentaram as maiores médias no período de seca, com valores de  $6,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $46,9 \mu\text{M}$  e  $11,4 \mu\text{M}$ , e as menores médias durante a cheia com valores de  $5,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $43,9 \mu\text{M}$  e  $1,6 \mu\text{M}$  (Tabela.2, Figura.4.f, Figura.5.a e c). Já o pH e o PT apresentaram as maiores médias durante a cheia, apresentando valores de 8 e  $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e na seca com valores de 7 e  $10,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Tabela.2, Figura.5.d, e). O NID apresentou médias com valores próximos entre os períodos, no período de cheia com  $31,6 \mu\text{M}$  e no período de seca com  $31,1 \mu\text{M}$  (Tabela.2, Figura.5.b).

**Tabela 2.** Resultados do teste de Mann-Whitney, valores máximos, mínimos, médias e DP das variáveis: Vazão, Temperatura, MPS, pH, OD, Clor-a, NTD, NID,  $\text{PO}_4^{3-}$ , PT, COD,  $a_{350}$ ,  $S_{275-290}$ ,  $S_{350-400}$ ,  $S_R$ ,  $\text{SUVA}_{254}$ ,  $\delta^{13}\text{C-COP}$ ,  $\delta^{15}\text{N-ND}$ ,  $(\text{COP/NP})_a$ ,  $\delta^{13}\text{C-COD}$ ,  $\delta^{15}\text{N-ND}$ ,  $S_{275-290}$ ,  $S_{350-400}$ ,  $S_R$ ,  $\text{SUVA}_{254}$ ,  $\delta^{13}\text{C-COP}$ ,  $\delta^{15}\text{N-ND}$ ,  $(\text{COP/NP})_a$ ,  $\delta^{13}\text{C-COD}$ ,  $\delta^{15}\text{N-ND}$  e  $(\text{COD/ND})_a$  para os períodos de cheias e secas.

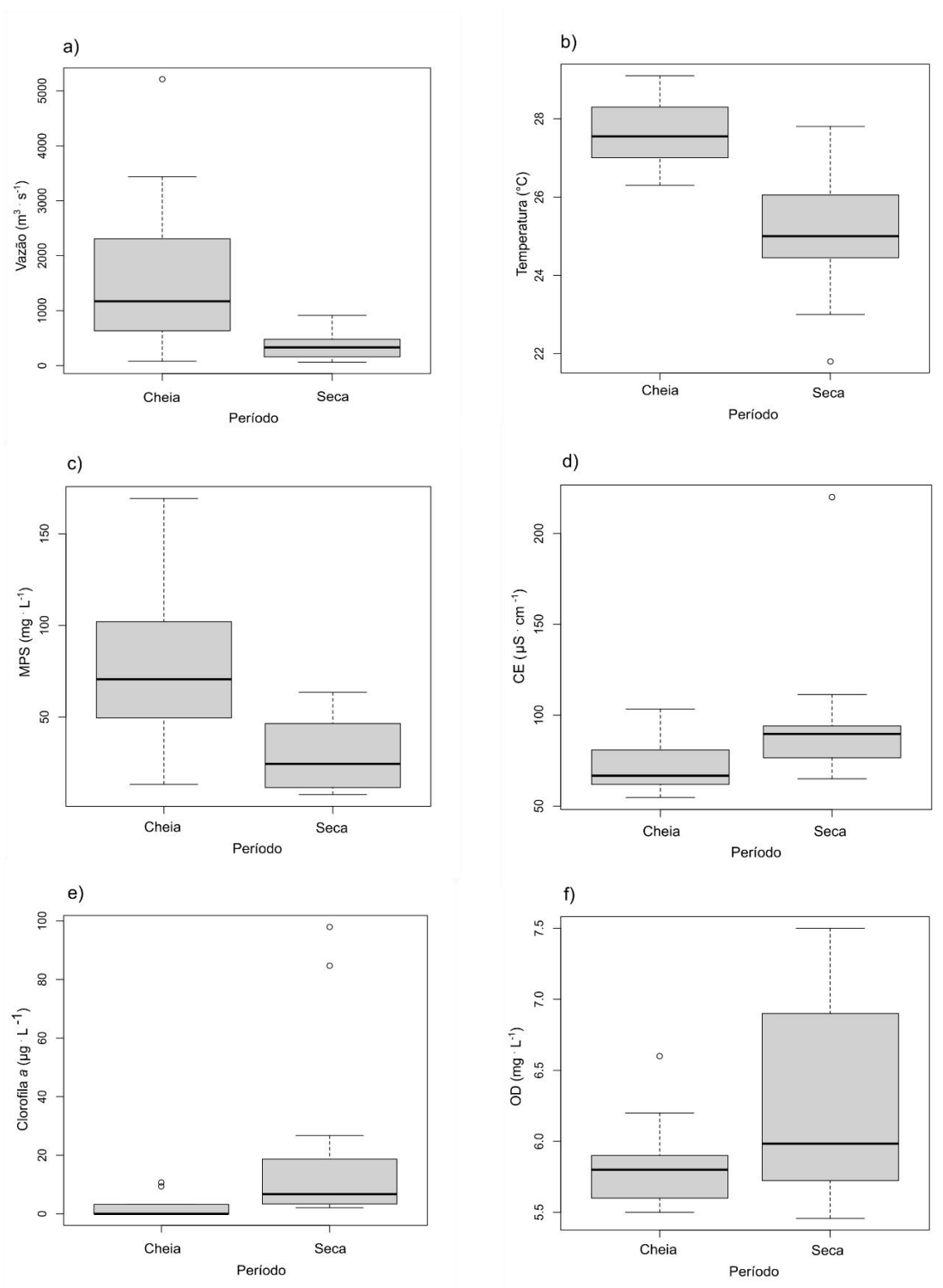
Variáveis	W	p-valor	Máximo		Mínimo		Média		DP	
			Seca	Cheia	Seca	Cheia	Seca	Cheia	Seca	Cheia
Vazão (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	106	0,002**	916	5213	62	81	348	1742	235	1576
Temperatura (°C)	112	0,001***	28	29	22	26	25	28	2	1
MPS (mg·L <sup>-1</sup> )	103	0,003**	110,6	169,3	7,7	13,3	29,3	78,9	20	44,6
pH	84	0,113	8	8	6	7	7	8	1	0,3
CE (μS·s <sup>-1</sup> )	23	0,014*	220,0	103,4	65,0	54,7	96,6	70,9	41	14,8
OD (mg·L <sup>-1</sup> )	38	0,165	7,5	6,6	5,5	5,5	6,3	5,9	1	0,3
Clor-a (μg·L <sup>-1</sup> )	22	0,012*	98,0	10,7	2,1	2,7	21,6	2,6	33,3	4,1
NTD (μM)	60	1	93,1	64,6	31,7	33,4	45,9	43,9	15,9	10
NID (μM)	62	0,923	61,8	43,5	9,4	11,8	31,1	31,6	17,2	11
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μM)	62	0,921	3,3	8,7	0,2	0,4	1	1,6	1	2,5
PT (mg·L <sup>-1</sup> )	57	0,917	14,9	19,3	7,9	7,7	10,4	11,0	1,8	3,2
COD (mg·L <sup>-1</sup> )	91	0,043*	2,4	2,4	33,1	13,7	13,7	6,7	8,5	3,3
a <sub>350</sub> (m <sup>-1</sup> )	112	0,001***	2,8	5,8	18,0	23,3	23,3	18,7	5,6	5,1
S <sub>275-290</sub> (nm <sup>-1</sup> )	34	0,093	9,1	9,1	19,1	15,0	15,0	11,3	3,1	2,1
S <sub>350-400</sub> (nm <sup>-1</sup> )	56	0,821	10,4	12,3	19,3	17,2	17,2	13,5	2,8	1,4
S <sub>R</sub>	37	0,140	0,7	0,7	1,3	1,1	1,1	0,8	0,2	0,1
SUVA <sub>254</sub> (m <sup>2</sup> gC)	84	0,123	0,01	0,02	0,08	0,08	0,08	0,04	0,02	0,02
δ <sup>13</sup> C-COP	23	0,043*	-23,4	-23,0	-25,6	-24,9	-23,0	-24,0	0,7	0,6
δ <sup>15</sup> N-ND	31	0,165	8,3	6,7	2,1,3	3,3	6,7	5,2	2,0	1,2
(COP/NP) <sub>a</sub>	39	0,435	14,7	13,3	4,1	8,1	13,3	11,0	3,8	1,9
δ <sup>13</sup> C-COD	33	0,547	-24,0	-23,3	-28,1	-29,2	-23,3	-25,5	1,3	1,7
δ <sup>15</sup> N-ND	50	0,436	8,5	9,2	4,0	2,9	9,2	5,8	1,5	2,4
(COD/ND) <sub>a</sub>	38	0,836	53,8	36,8	17,0	15,8	36,8	25,4	12,2	7,2

Nota. \* p < .05, \*\* p < .01, \*\*\* p < .001

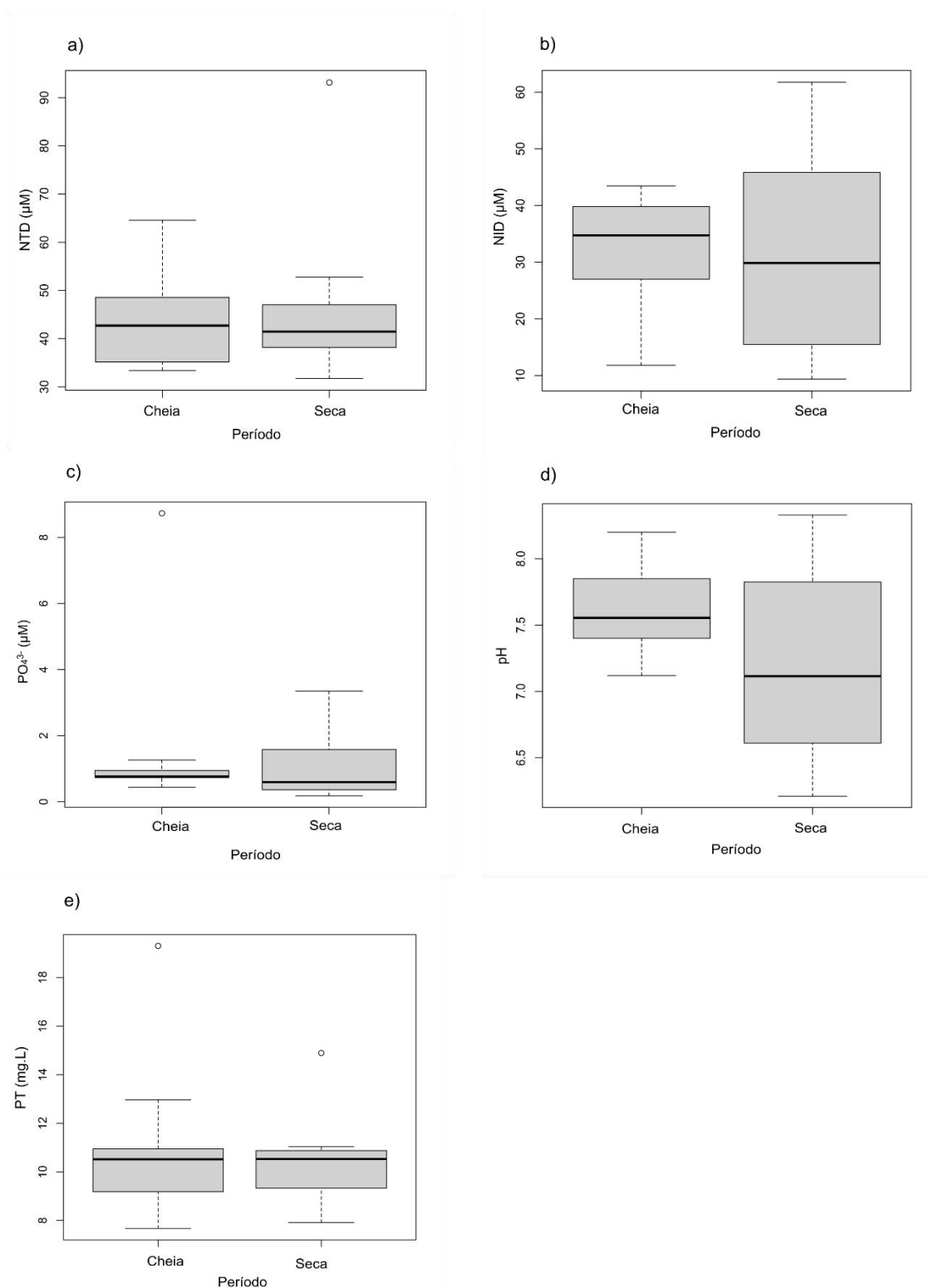
O período de cheia apresentou correlações significativas (p<0,05) e positivas para as relações entre as variáveis Vazão e MPS (rho = 0,648), entre MPS e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (rho = 0,644), entre NID e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (rho = 0,681) e entre MPS e NID (rho = 0,988). Por outro lado, o MPS apresentou correlação negativa com a Clor-a (rho = -0,696), e o



NID apresentou correlação negativa com Clor *a* ( $\rho = - 0,691$ ). Da mesma forma, a Clor-*a* apresentou correlação inversa a  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\rho = - 0,825$ ). A temperatura apresentou correlação inversa ao OD ( $\rho = - 0,746$ ) e a CE apresentou correlação negativa com NTD ( $\rho = - 0,745$ ). No período de seca foram encontradas apenas correlações significativas ( $p < 0,05$ ) entre CE e NTD ( $\rho = - 0,629$ ), e entre MPS e NID ( $\rho = 0,965$ ).



**Figura 4.** Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartílico Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das variáveis: a) Vazão( $m^3 \cdot s^{-1}$ ), b) Temperatura ( $^{\circ}C$ ), c) Material Particulado em Suspensão (MPS)( $mg \cdot L^{-1}$ ), d) Condutividade Elétrica (CE)( $\mu S \cdot cm^{-1}$ ), e) Clorofila a ( $\mu g \cdot L^{-1}$ ), Oxigênio Dissolvido (OD)( $mg \cdot L^{-1}$ ) para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22)



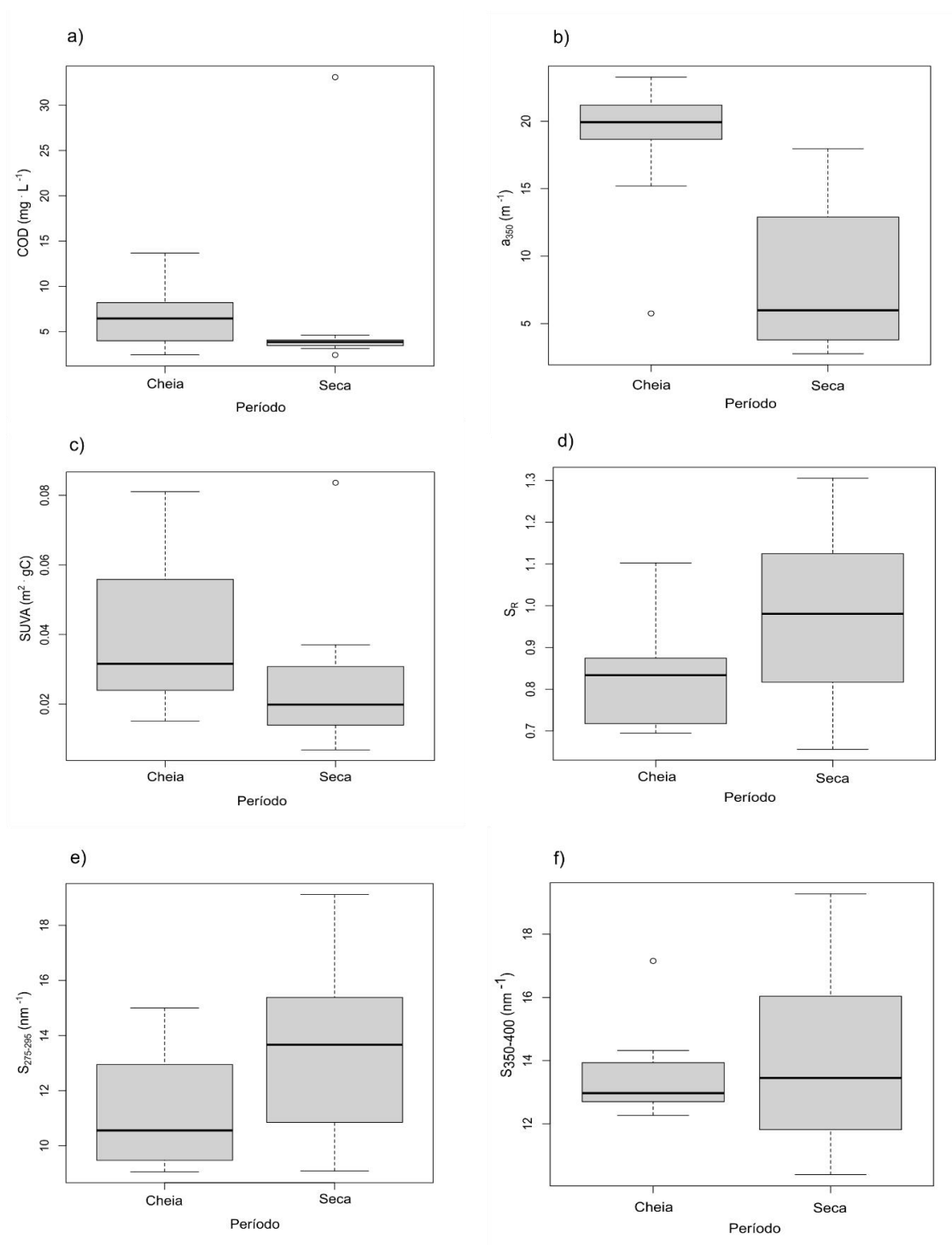
**Figura 5.** Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartílico Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das variáveis: a) Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)( $\mu\text{M}$ ), b) Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)( $\mu\text{M}$ ), c) Fósforo ( $\text{PO}_4^{3-}$ )( $\mu\text{M}$ ), d) pH, e) Fósforo total (PT) ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22).

### *Carbono Orgânico Dissolvido e propriedades ópticas da MOD*

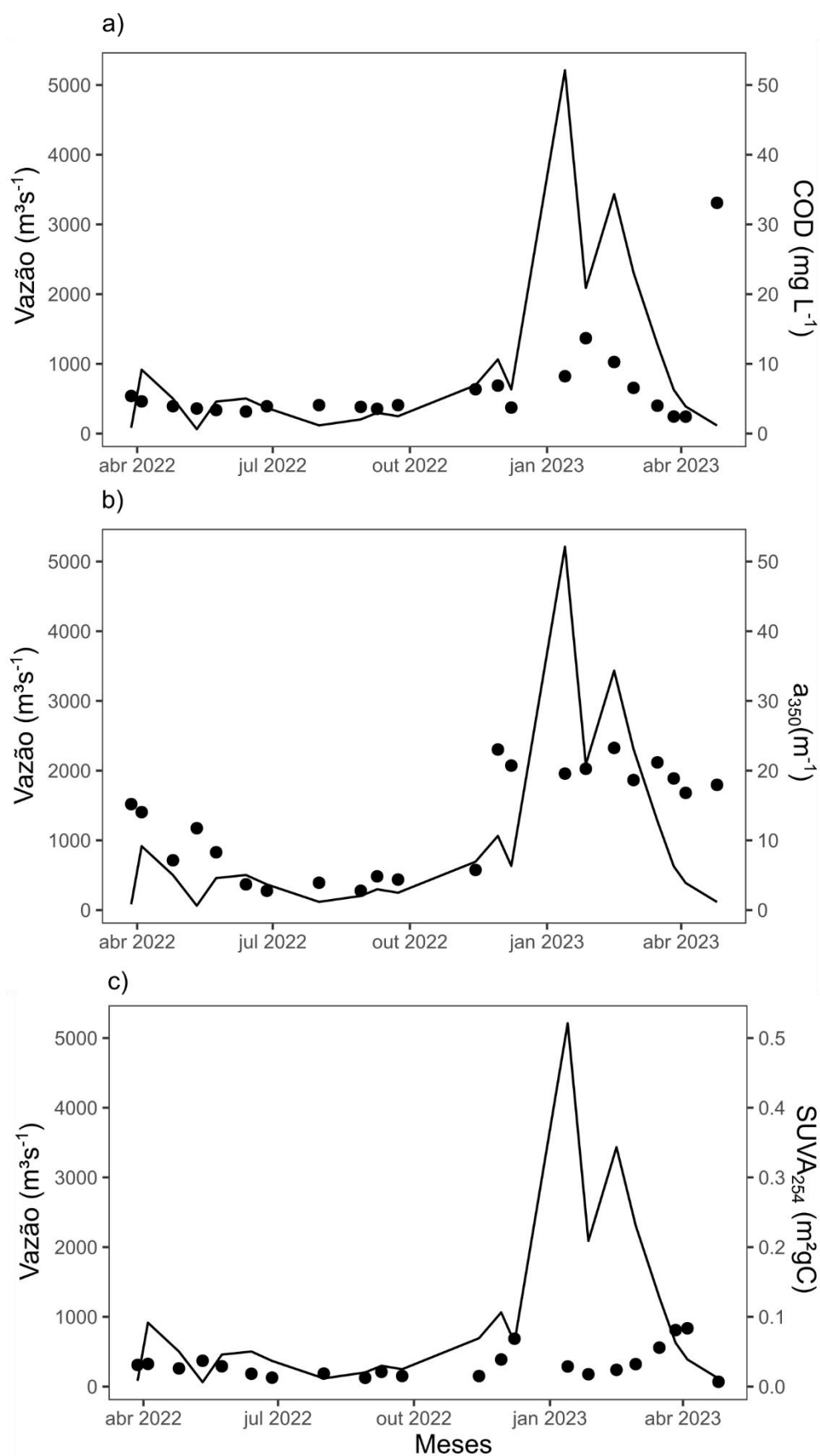
As variáveis COD e  $a_{350}$  apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os períodos de cheia e seca (Tabela.2). No período de cheia, COD e  $a_{350}$  apresentaram valores médios de  $6,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $18,7 \text{ m}^{-1}$ , e no período de seca valores médios de  $13,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $23,3 \text{ m}^{-1}$  respectivamente (Tabela.2, Figura.6.a e b, Figura.7.a e b). Os índices ópticos  $S_R$ ,  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$  e  $SUVA_{254}$  não apresentaram diferença significativa entre os períodos de cheia e seca, e as suas médias apresentaram os menores valores durante a cheia, com valores de  $0,8$ ,  $11,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $13,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0,04 \text{ m}^2\text{gC}$  respectivamente, com os maiores valores durante a seca, com  $1,1$ ,  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $17,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0,08 \text{ m}^2\text{gC}$  respectivamente (Tabela.2, Figura.6.c, d, e, f, Figura.7.c, Figura.8.a, b e c).

O período de cheias apresentou correlações significativas para as variáveis  $a_{350}$ ,  $SUVA_{254}$ ,  $S_R$ ,  $S_{275-295}$  e  $S_{350-400}$  e COD ( $p < 0,05$ ). O COD apresentou correlação positiva com a Vazão ( $\rho = 0,745$ ), MPS ( $\rho = 0,721$ ), NID ( $\rho = 0,733$ ) e negativa com  $SUVA_{254}$  ( $\rho = -0,745$ ). A variável  $a_{350}$  apresentou correlação negativa com o PT ( $\rho = -0,733$ ).  $SUVA_{254}$  apresentou correlação negativa com MPS ( $\rho = -0,830$ ), NID ( $\rho = -0,818$ ) e NP ( $\rho = -0,721$ ). Em relação a  $S_R$  e seus coeficientes  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$ , foi encontrada correlação positiva entre  $S_R$  e  $S_{275-295}$  ( $\rho = 0,915$ ,  $p < 0,001$ ),  $\delta^{15}\text{N-ND}$  ( $\rho = -0,700$ ) e entre  $S_{275-295}$  e  $\delta^{15}\text{N-ND}$  ( $\rho = -0,783$ ).  $S_{350-400}$  com CE ( $\rho = 0,673$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\rho = 0,675$ ).

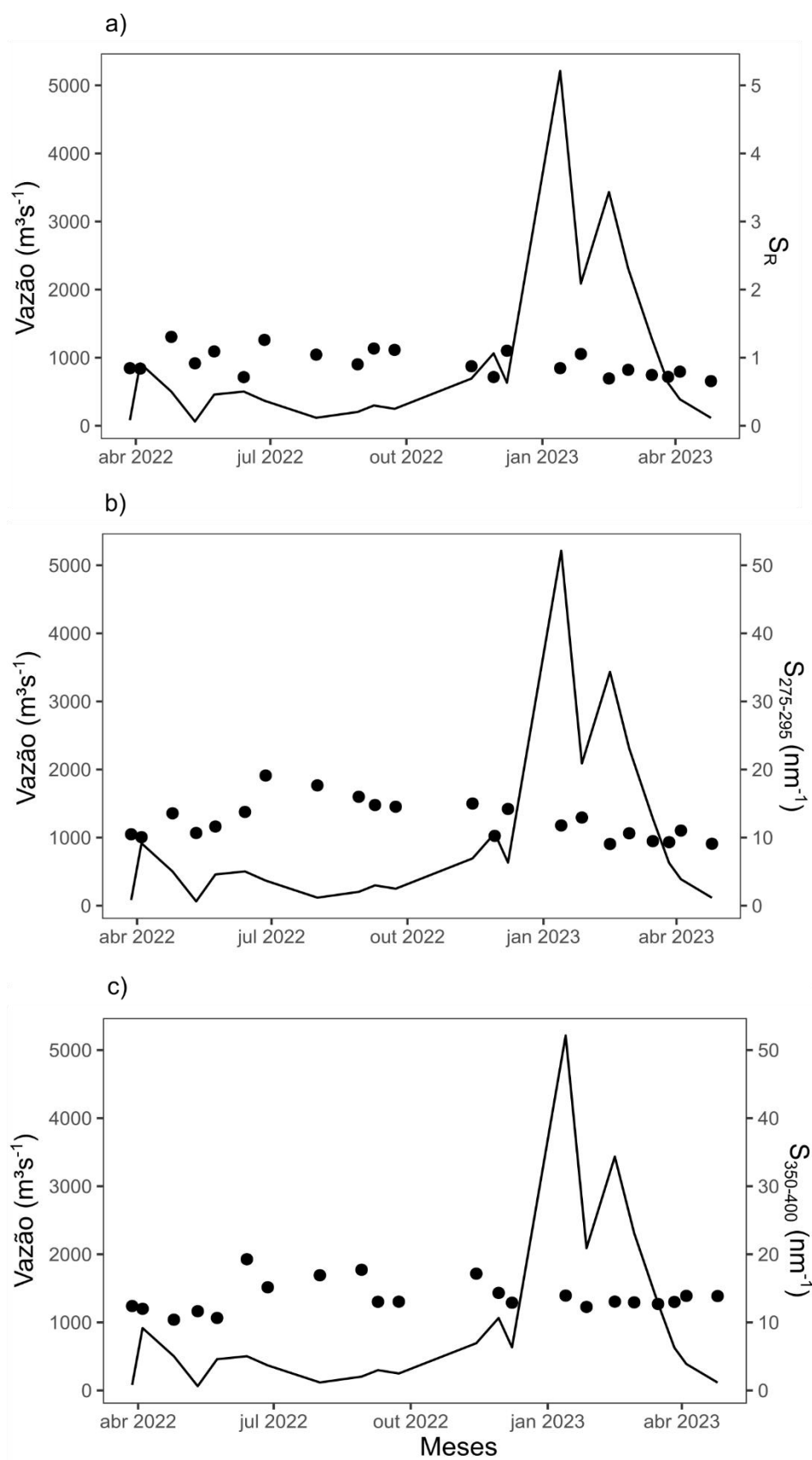
O período de seca apresentou correlações significativas ( $p < 0,05$ ) para os parâmetros ópticos da MOD  $a_{350}$ ,  $SUVA_{254}$ ,  $S_R$ , e  $S_{275-295}$  e COD. Destes,  $a_{350}$  apresentou correlação positiva com Temperatura ( $\rho = 0,769$ ,  $p < 0,01$ ) e com (COP/NP)<sub>a</sub> ( $\rho = 0,733$ ) e negativa com CE ( $\rho = -0,588$ ) e  $S_{275-295}$  ( $\rho = -0,911$ ) (Tabela 4). O  $S_{275-295}$  apresentou correlação inversa a Temperatura ( $\rho = -0,824$ ,  $p < 0,001$ ) e (COP/NP)<sub>a</sub> ( $\rho = -0,673$ ) e  $S_R$  correlação positiva a CE ( $\rho = 0,629$ ), e negativa com PT ( $\rho = -0,791$ ,  $p < 0,01$ ) e (COP/NP)<sub>a</sub> ( $\rho = -0,648$ ).



**Figura 6.** Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartílico Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das variáveis: a) COD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), b)  $a_{350}$  ( $\text{m}^{-1}$ ), c)  $\text{SUVA}_{254}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{gC}$ ), d)  $S_R$ , e)  $S_{275-295}$ , f)  $S_{350-400}$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22).



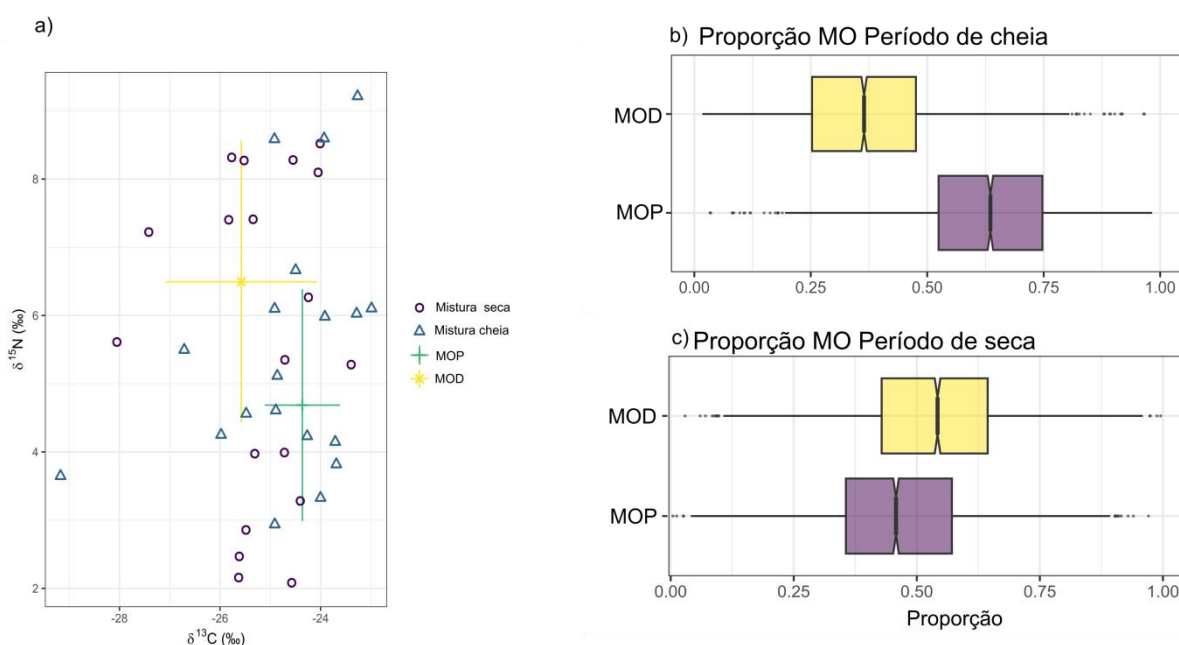
**Figura 7.** Variação das variáveis com a vazão: a) COD, b)  $a_{350}$  e c) SUVA<sub>254</sub>. Pontos em função da vazão (Linhas) entre março de 2022 a abril de 2023.



**Figura 8.** Variação das variáveis com a vazão: a)  $S_R$ , b)  $S_{275-295}$  e c)  $S_{350-400}$ . Pontos em função da vazão (Linhas) entre março de 2022 a abril de 2023.

### Composição isotópica e fontes de matéria orgânica (MO)

A Figura.8.a a dispersão para os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  para as coletas no período de seca e cheia, com a média e desvio padrão de MOP (em verde) e MOD (em amarelo). Aqui o modelo de mistura foi utilizado para estimar as proporções de MOP e MOD no período de cheia e seca, para isso, utilizamos como fonte a média e o desvio destas. Assim, durante o período de cheia a maior proporção foi proveniente da MOP, com mediana de 63,1%, enquanto a menor proporção foi proveniente da fração dissolvida, com mediana de 36,9% (Figura.8.b). No período de seca a maior proporção foi proveniente da MOD, com média de 54,1% e menor proporção foi proveniente da fração MOP, com média de 45,9% (Figura.9.c)



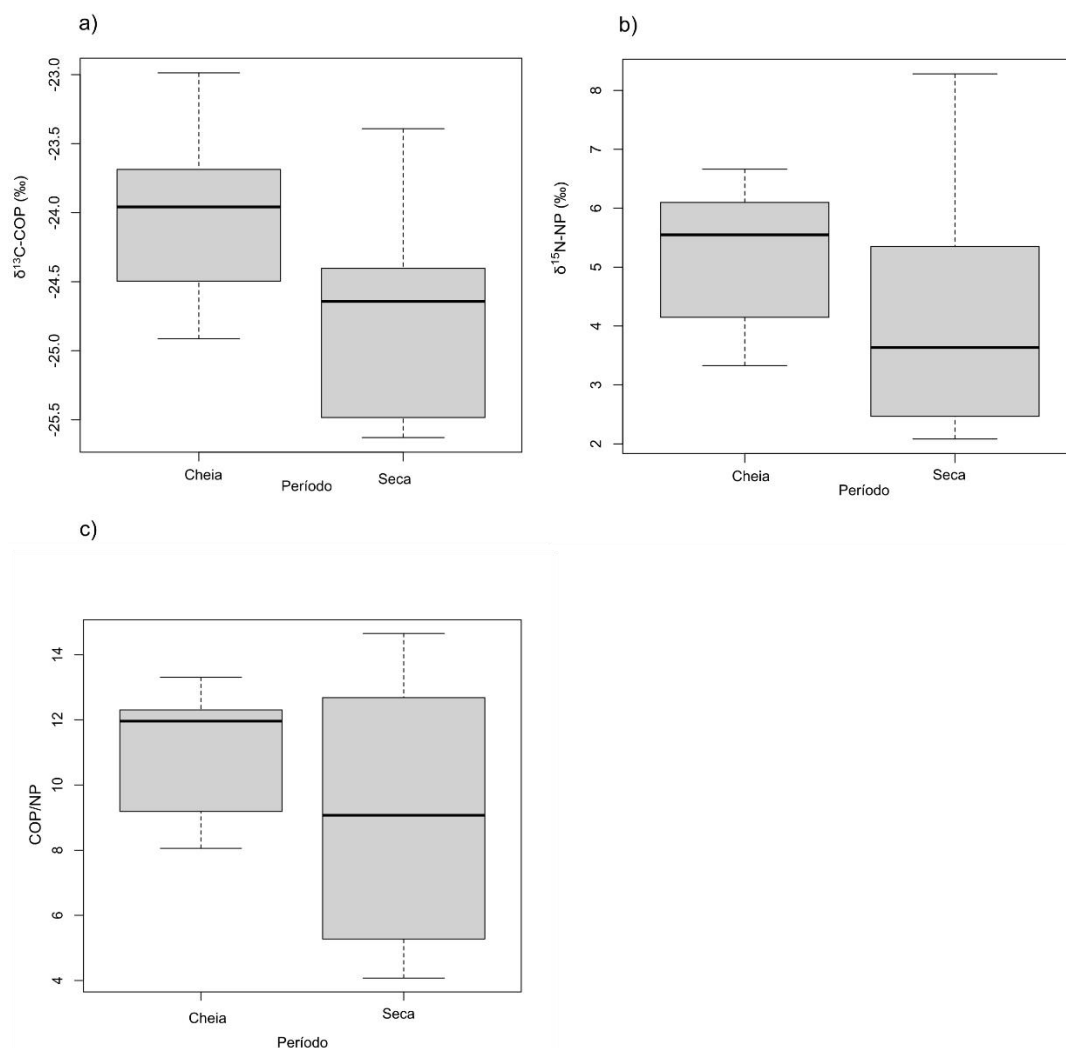
**Figura 9.** Isospace das amostras de MO e proporção de contribuição das fontes no período de cheia e seca. a) Isospace das amostras de MO e média e desvio padrão das assinaturas isotópicas de MOP e MOD. b) Proporção de MO no período de cheia. c) Proporção de MO no período de seca.



## Matéria orgânica particulada

A MOP apresentou redução nas composições isotópicas de carbono e nitrogênio, com  $\delta^{13}\text{C-COP}$  e  $\delta^{15}\text{N-NP}$  leves no período de cheia em relação a seca (Tabela.2, Figura.10.a e b). Em que apenas  $\delta^{13}\text{C-COP}$  apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os períodos de cheia e seca (Tabela.2). A assinatura isotópica para  $\delta^{13}\text{C-COP}$  apresentou média de  $-24\text{‰}$  no período de cheia e média de  $-23\text{‰}$  no período de seca. O  $\delta^{15}\text{N-NP}$  apresentou média de  $5,2\text{‰}$  no período de cheia e média de  $6,7\text{‰}$  no período de seca Tabela.3, Figura.10.b). A razão (COP/NP)<sub>a</sub> também apresentou a menor média no período de cheia, com valores de 13,3 e no período de seca apresentou média de 11 no período de cheia e no período de seca (Tabela.2, Figura.10.c).

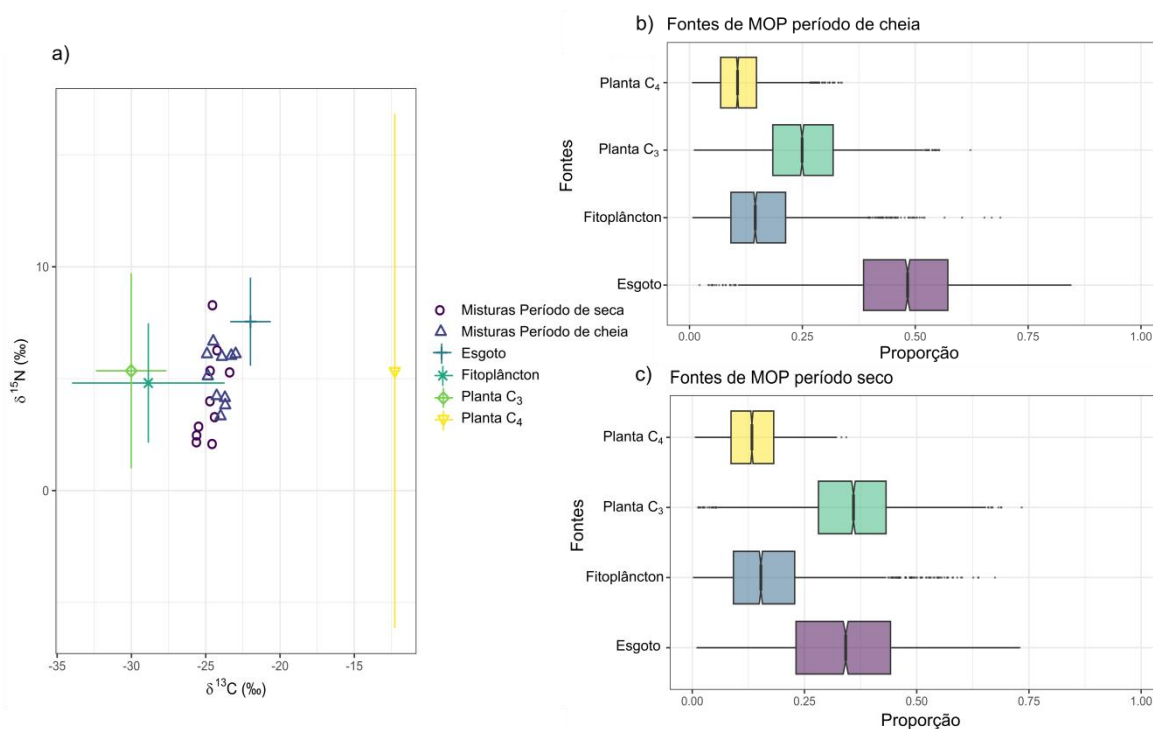
As correlações significativas ( $p < 0,05$ ) foram observadas para (COP/NP)<sub>a</sub>,  $\delta^{15}\text{N-NP}$  e  $\delta^{13}\text{C-COP}$ . A variável (COP/NP)<sub>a</sub> apresentou correlação negativa com vazão ( $\rho = -0,818$ ,  $p < 0,01$ ) e o período de seca apresentou correlação negativa entre  $\delta^{15}\text{N-NP}$  e  $\delta^{13}\text{C-COP}$  ( $\rho = -0,857$ ).



**Figura 10.** Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartilício Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das razões isotópica e elementares no MOP analisadas para o período de cheia e seca: a)  $\delta^{13}\text{C-COP}$  (‰), b)  $\delta^{15}\text{N-NP}$  (‰), c) (COP/NP)<sub>a</sub> para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22).

O gráfico de dispersão das amostras de MOP avaliadas mostrou que a maior parte das amostras estão agrupadas próximas a média e desvio para as assinaturas isotópicas do fitoplâncton, planta  $\text{C}_3$  e esgoto (Figura.11.a). Ao avaliar as proporções das possíveis fontes de MOP no período cheia a maior mediana foi de esgoto com 48,3%, seguida por planta  $\text{C}_3$  com mediana de 24,9%, fitoplâncton com mediana de 14,6% e planta  $\text{C}_4$  com mediana de 10,6% (Figura.11.b). No período de seca observou-se maior proporção para o esgoto com mediana 35,9%, por planta  $\text{C}_3$  com

mediana de 34,2%, fitoplâncton com mediana de 15,3% e planta C<sub>4</sub> com mediana de 13,3% (Figura.11.c).



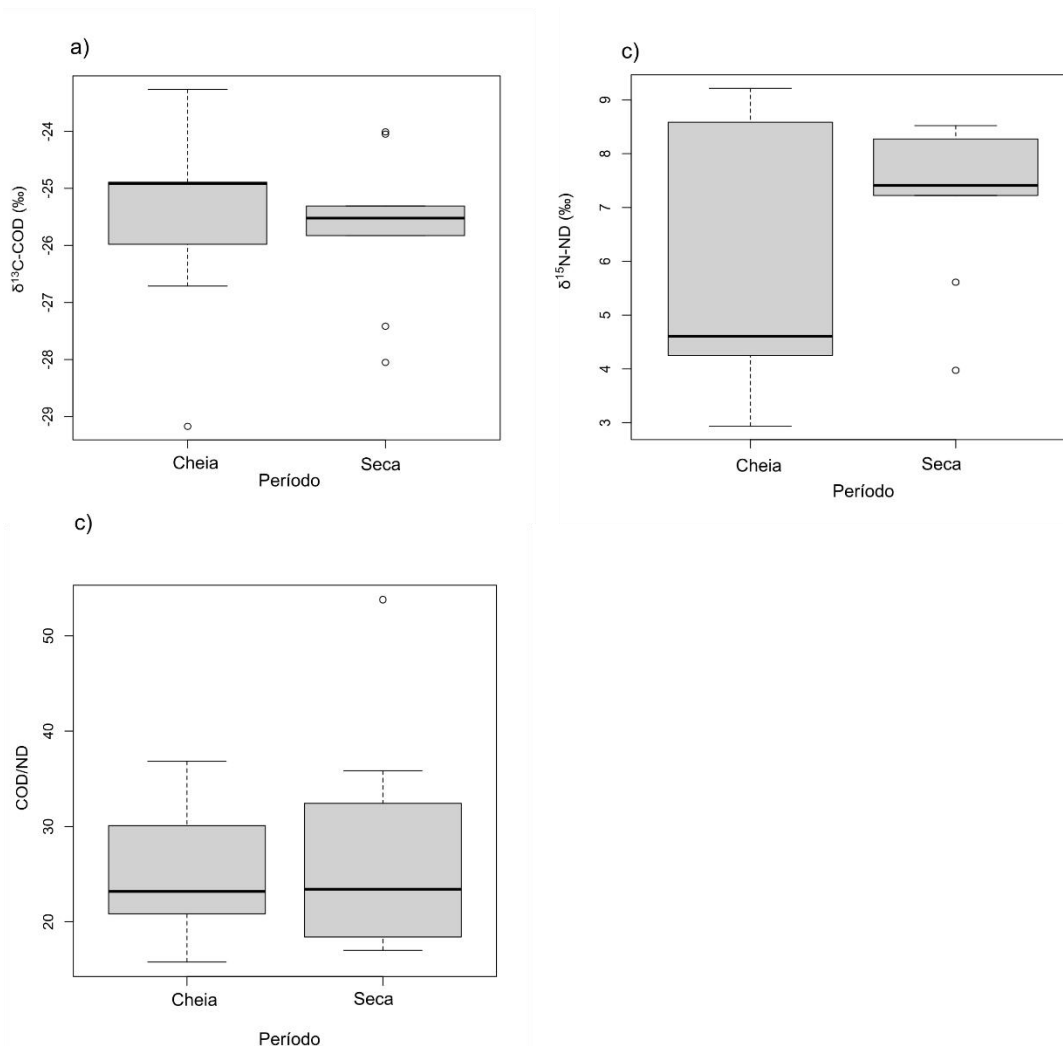
**Figura 11.** Isospace das amostras de MOP e proporção de contribuição das fontes no período de cheia e seca. a) Isospace das amostras de MOP e média e desvio padrão das assinaturas isotópicas das potenciais fontes. b) Proporção das potenciais fontes para a MOP no período de cheia. c) Proporção das potenciais fontes para a MOP no período de seca.

## Matéria orgânica dissolvida (MOD)

A matéria orgânica dissolvida apresentou redução na composição isotópica de carbono e nitrogênio, com  $\delta^{13}\text{C-COD}$  e  $\delta^{15}\text{N-NP}$  leves no período de cheia em relação a seca. A assinatura isotópica de  $\delta^{13}\text{C-COD}$  apresentou média de  $-25,5\text{‰}$  no período de cheia e média de  $-23,3\text{‰}$  no período de seca (Tabela.2, Figura.12.a) O  $\delta^{15}\text{N-NP}$  apresentou média de  $5,8\text{‰}$  no período de cheia e média de  $9,2\text{‰}$  no período de seca (Tabela.2, Figura.12.b). A razão (COD/ND)a média de 25,4 no período de cheia e média de 36,8 no período de seca (Tabela.3, Figura.12.c)

No período de cheias foram encontradas correlações fortes e significativas ( $p < 0,05$ ) para  $\delta^{13}\text{C-COD}$  e (COD/ND)a. A variável  $\delta^{13}\text{C-COD}$  apresentou correlação

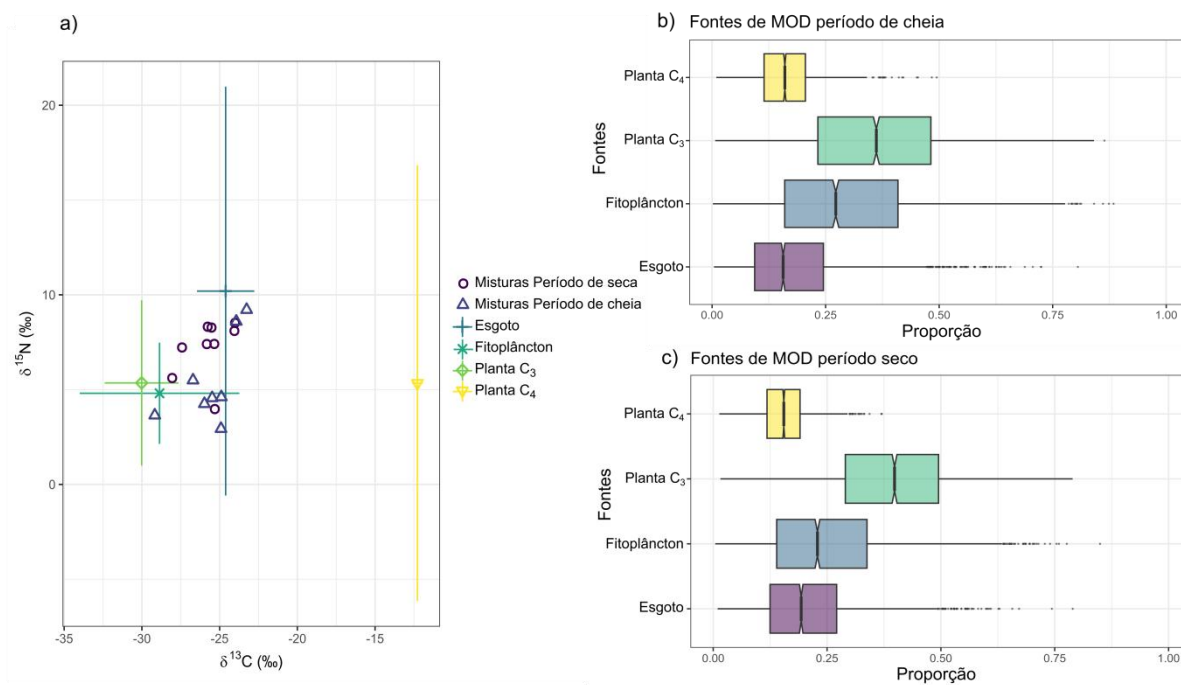
inversa com (COD/ND)<sub>a</sub> ( $\rho = -0,933$ ,  $p < 0,001$ ) no período de cheia. No período de seca foi encontrada correlação inversa  $\delta^{13}\text{C-COD}$  e  $\delta^{15}\text{N-NP}$  ( $\rho = -0,850$ ,  $p < 0,01$ ).



**Figura 12.** Boxplot com mediana – linha horizontal negra, intervalo interquartilico Q1 e Q3 - quadrado, limites inferior e superior e outliers – esferas vazadas das razões isotópica e elementares da MOD analisadas para o período de cheia e seca: a)  $\delta^{13}\text{C-COD}$  (‰), b)  $\delta^{15}\text{N-ND}$  (‰), c) (COD/ND)<sub>a</sub> para os períodos de cheia (nov/22-mar/23) e seca (abr/22-set/22).

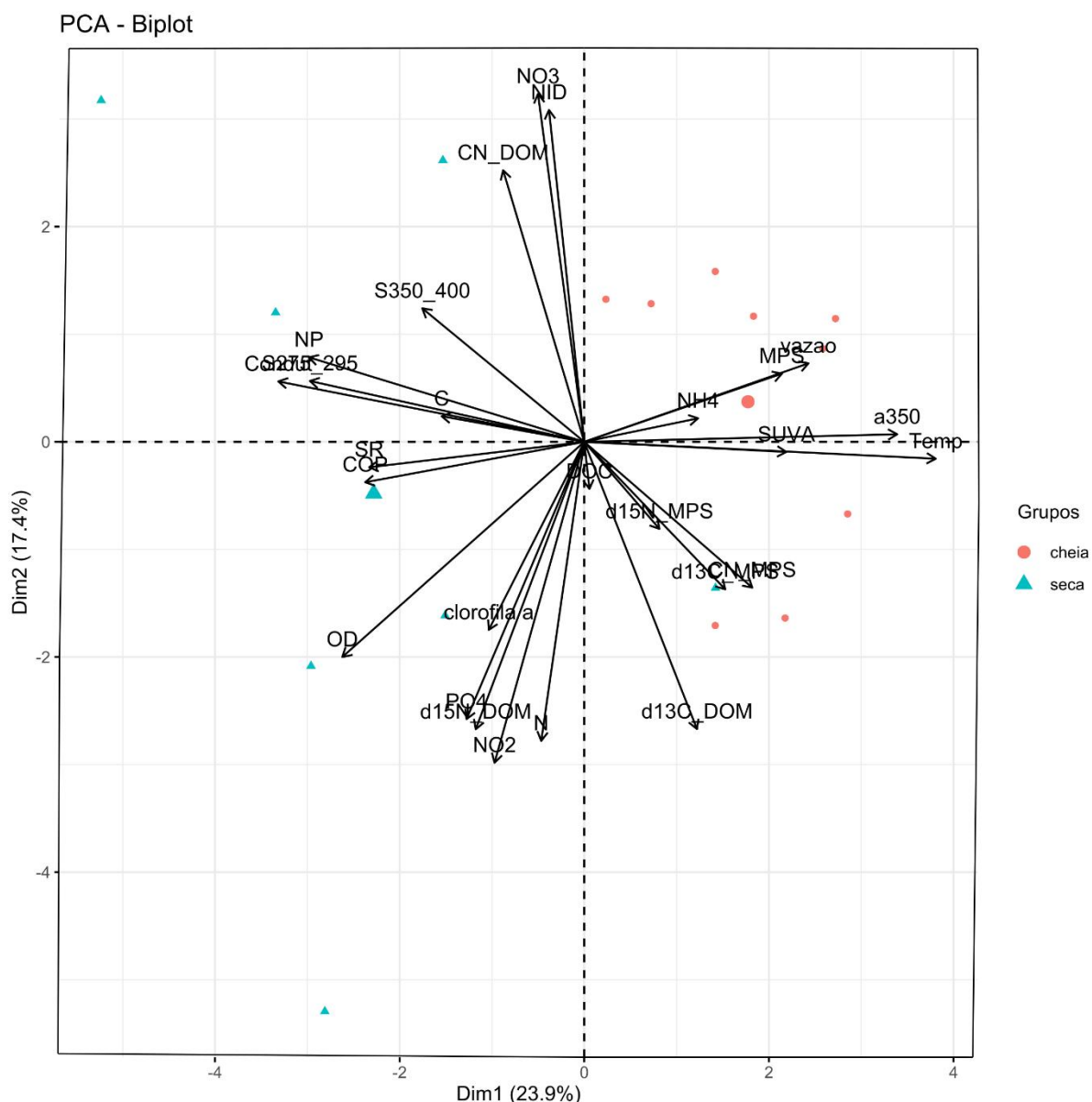
Assim como observado em MOP, a dispersão das amostras de MOD também estão agrupadas próximo a média e desvio das assinaturas isotópicas de plantas  $\text{C}_3$ , fitoplâncton e esgoto (Figura.13.a). Dentre as possíveis fontes para MOD analisada neste trabalho no período de cheia a maior proporção foi de plantas  $\text{C}_3$  com mediana de 36,2%, seguido pelo fitoplâncton com mediana de 27,2%, planta  $\text{C}_4$  com mediana de 16% e esgoto com mediana de 15,6% (Figura.13.b). No período de seca, a maior proporção foi de planta  $\text{C}_3$  com mediana de 39,8%, seguido pelo fitoplâncton com

mediana de 22,9%, esgoto com mediana de 19,3% e plantas C<sub>4</sub> com mediana de 15,5% (Figura.13.c).



**Figura 13.** Isospace das amostras de MOD e proporção de contribuição da fontes no período de cheia e seca. a) Isospace das amostras de MOD e média e desvio padrão das assinaturas isotópicas das potenciais fontes. b) Proporção das potenciais fontes para a MOD no período de cheia. c) Proporção das potenciais fontes para a MOD no período de seca.

## Análise de componentes principais



**Figura 14.** Análise de componentes principais com as variáveis analisadas.

A PCA analisada (Figura.14) explicou 41,3% da variação encontrada durante o ciclo hidrológico. A Dim1 refletiu 23,9% da variação encontrada para a PCA, nesta estão agrupados os casos ocorridos durante o período de cheia, que indicam estar relacionados como as variáveis Vazão, COD,  $\text{NH}_4^+$ ,  $a_{350}$ ,  $\text{SUVA}_{254}$ ,  $\delta^{13}\text{C-COP}$ ,  $\delta^{15}\text{N-NP}$ ,  $(\text{COP/NP})_a$ ,  $\delta^{13}\text{C-COD}$ . Por outro lado, a Dim2 explicou 17,4% da variação encontrada, onde estão agrupados os casos do período de seca, que mostraram estar correlacionados com as variáveis NID,  $(\text{COD/ND})_a$ ,  $S_{350-400}$ ,  $S_R$ , NP, CE,  $\text{COD}(\%)$ ,  $\text{COP}(\%)$ , OD, Clor-*a*,  $\delta^{15}\text{N-ND}$ , ND e  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## Discussão

As fontes de matéria orgânica dissolvida e particulada no Baixo Curso do RPS e seus fatores reguladores foram avaliadas neste trabalho nos períodos de cheia e seca. A variação sazonal entre os períodos de cheia e seca mostrou ser um importante regulador para os parâmetros analisados, entretanto esta variação não foi observada de forma significativa para todos os parâmetros analisados. Para estes, o efeito das atividades antrópicas locais demonstraram exercer maior influência.

### *Variação temporal das proporções das frações particuladas e dissolvidas da MO*

Os resultados encontrados no presente estudo indicaram que as proporções de MO variam em função do ciclo hidrológico, alterando as proporções das frações entre os períodos de maior e menor vazão (Figura.9). A menor proporção de MOP foi observada durante o período de seca (Figura.9.c), que pode ser explicado pela velocidade de fluxo, o qual reduz a capacidade de transporte de materiais durante este período. Após o período de maior vazão do rio, a tendência é que as frações particuladas depositem-se no leito em função da gravidade, conforme a velocidade da água é reduzida (Gikas, 2017; Pezinni Junior & Ovalle, 2009). Além disso, a proximidade entre as frações particulada e dissolvida durante a seca pode estar associada a produtividade primária, devido a maior atividade fitoplactônica neste período (Maciejewska & Pempkowiak, 2014). A produtividade primária pode ser responsável por 5 a 30% dos valores de COD e pela variação no transporte do MPS, onde este pode diluir as concentrações de COP devido a concentração de minerais (Huang et al., 2012; Lønborg et al., 2020).

A variação da proporção para o estoque de carbono encontrada para MOP e MOD durante a cheia (Figura.9.b) pode estar associada ao aumento da precipitação e do fluxo superficial, o que favorece o processo de erosão das áreas marginais do rio, carreando uma grande concentração de material particulado (Wohl et al., 2017). O relevo da bacia também é um dos fatores que podem influenciar o processo erosivo. Na bacia do Rio Ruki Drake et al. (2023) observaram que os valores de COP mantiveram-se baixos em comparação ao COD mesmo durante o período de cheia, e os autores argumentam que a predominância de espécies dissolvidas foi devido a característica da topografia local indicando a falta de mecanismos de

erosão. Ao contrário do observado por Drake et al. (2023), o relevo da bacia do RPS é caracterizado como acidentado, marcado por irregularidades o que tende a favorecer processos erosivos (COHIDRO, 2014). Além disso, a maior concentração de MOP pode estar relacionado com fragilização dos solos por práticas agrícola e o lançamento de esgoto sem tratamento (Ciais et al., 2008).

### *Carbono Orgânico Dissolvido e Matéria Orgânica Dissolvida Cromófora (MODC)*

As atividades realizadas na bacia de drenagem afetam a concentração de MOD exportada pelos ecossistemas aquáticos, bem como as características ópticas da MOD (Melo et al., 2022; Yates et al., 2022). Ao avaliar o comportamento da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) entre os períodos do ciclo hidrológico, foi observado que os índices ópticos não apresentaram diferença significativa entre os dois períodos estudados, a exceção do índice  $a_{350}$  (Tabela 2). Este foi acompanhado também pelo incremento do COD no período de maior vazão, indicando que o período de cheia apresentou maiores indícios de contribuições por vegetação terrestre para a MOD (Massicotte et al., 2017). Este comportamento também foi observado nas proporções de fontes gerada pelo modelo de mistura, o qual mostrou que durante a cheia a maior proporção foi de plantas  $C_3$ , confirmando a contribuição por vegetação terrestre neste período (Figura.13.b).

$S_R$ ,  $S_{275-295}$  e  $S_{350-400}$  estão relacionados a presença de matéria orgânica de baixo peso molecular (Fichot & Benner, 2012; Helms et al., 2008; Mostofa et al., 2013). Os valores encontrados neste trabalho para  $S_{275-295}$  e  $S_R$  são próximos aos observados por Spencer et al. (2012) e Johnston et al. (2018) que afirmam que esses valores estão associados a combinação das contribuições provenientes do fluxo base, esgoto doméstico ou da produção autóctone e matéria orgânica de origem alóctone fotodegrada. Os valores elevados de  $S_{275-295}$  também estão relacionados com a redução de compostos aromáticos, o que indica o aumento da produção de MOD autóctone e de MOD altamente degradada (Li et al., 2016; Minor & Oyler, 2021; Yang et al., 2019).

Os valores de  $S_R$  mantiveram-se próximos a 1 ou  $>1$  ao longo do ciclo hidrológico, sem diferença entre os períodos de seca e chuva. De acordo com Johnston et al. (2020), valores  $>1$  indicam a fotodegradação e a degradação



biológica de MOD autóctone. Os valores encontrados para  $S_R$  no presente estudo são comparáveis aos observados em rios caracterizados por serem pobres em carbono orgânico (Lambert et al., 2015). A predominância de MOD com menor peso molecular e com maior grau de degradação também pode ser observada pelos baixos índices de  $SUVA_{254}$  no presente estudo, o qual é associado a aromaticidade da MOD (Zhang et al., 2021). Os valores registrados para  $SUVA_{254}$  (Tabela.3, Figura.6.c) indicam uma baixa concentração de compostos aromáticos na MOD da região (Spencer et al., 2012; Johnston et al., 2018). Da mesma forma, os baixos valores encontrados para  $SUVA_{254}$  e os valores elevados de  $S_R$ ,  $S_{275-295}$ , também podem estar associados a produtividade primária local. Os valores encontrados para  $SUVA_{254}$  nesse trabalho são comparáveis a ambientes com predomínio de MOD de origem autóctone (Spencer et al., 2012).

A relação entre vazão e  $S_{350-400}$  apresentou o mesmo comportamento que os índices anteriores. Entretanto, o  $S_{350-400}$  está relacionado a contribuição de MOD com alto peso molecular (Helms et al., 2008), compostos terrestres, como a lignina, geralmente com maior contribuição durante a cheia (Derrien et al., 2019). Mohd-Shazali et al. (2022) em um estuário na Ilha de Bornéu, encontrou variação nos valores de  $S_{350-400}$  antes e após o período de monções, e indicaram a prevalência de fontes terrestres após as monções. Portanto, acredita-se que por se tratar de um ambiente fluvial, as contribuições por fontes terrestres apresentam maior constância ao longo do ano na parte inferior da bacia. Logo, as diferenças para este índice entre os períodos do ciclo tendem a serem menores. Assim, os resultados da análise da MODC indicam a presença de MOD de baixo peso molecular e baixa aromaticidade nos períodos de cheia e seca, com indícios que sua origem seja autóctone, proveniente da atividade fitoplanctônica e bacteriana local.

#### *Composição isotópica da MOD e MOP e suas fontes*

As fontes de MOD e MOP, inferidas a partir da assinatura isotópica do C, apresentaram valores máximo e mínimos semelhantes entre cheia e seca para cada uma das frações (Tabela.3). De modo geral,  $\delta^{13}C-COD$  (-29,2 a -23,3‰) apresentaram valores mais leves, em comparação ao  $\delta^{13}C-COP$  (-25,6 a -23,0‰). Os valores observados para  $\delta^{13}C-COD$  foram próximos ao encontrado para plantas

C<sub>3</sub> (próximo a -31‰) (Medina et al., 2005), característico de vegetação terrestre. Entretanto esta foi substituída ao longo dos anos por cana-de-açúcar e pastagens (vegetação C<sub>4</sub>) (AGEVAP, 2020). O processo histórico de substituição da vegetação foi marcado por queimadas, gerando resíduos da MO degradada que com passar dos anos foi depositando-se nos horizontes do solo (Dittmar et al., 2012). Assim, o período de cheias favorece o escoamento superficial e a lixiviação do solo, promovendo a entrada de COD proveniente da vegetação terrestre e do COD proveniente da MO queimada, resultando em valores menores de  $\delta^{13}\text{C}$  (Marques et al., 2017).

Os valores mais pesados observado para  $\delta^{13}\text{C}$ -COP durante a cheia pode estar associado a entrada de materiais de origem terrestre com menor degradação (Figura.10.a). Drake et al. (2023) em seu trabalho na sub-bacia de do Rio Ruki observaram um comportamento semelhante, com assinaturas mais pesadas para  $\delta^{13}\text{C}$ -COP, em que sugeriu-se que houve o esgotamento de materiais mais degradados, como a serrapilheria, e este foi substituído por um material fresco e com menor grau de degradação. Além disso, as assinaturas mais pesadas de  $\delta^{13}\text{C}$ -COP também podem estar relacionados a maior contribuição de esgoto nessa fração durante este período, (Tabela.1 e Tabela.2).

Em relação as assinaturas de  $\delta^{13}\text{C}$ -COD foi observado assinaturas mais leves no período de cheia, o qual pode estar associado a atividade bacteriana e fitoplanctônica, devido ao incremento na disponibilidade de nutrientes neste período. He et al. (2022), em seu estudo em dois rios no Nordeste da China, encontrou variações para  $\delta^{13}\text{C}$ -COD entre -26‰ a -22‰, variações próximas ao encontrado neste trabalho (Tabela.2, Figura.12.a), na qual os autores associaram esse aumento a contribuições do fitoplâncton e bactérias. Este crescimento foi impulsionado pela entrada de nutrientes por fontes antrópicas, favorecendo a produção autóctone. Por outro lado, Gomes et al. (2022), ao analisar a assinatura isotópica de macrófitas aquáticas em represas na bacia do RPS encontraram assinaturas entre -28‰ a -29‰ para  $\delta^{13}\text{C}$ , o que abrangem valores observados para  $\delta^{13}\text{C}$ -COD no presente estudo.

As fontes de MOD e MOP, a partir da assinatura isotópica do N, apresentaram valores máximo e mínimos com maior variabilidade entre os períodos de seca e cheia (Tabela.2), com valores mais enriquecidos e empobrecidos em

ambos os períodos, respectivamente. Os valores mais pesados apresentaram média maior ao que poderia ser atribuído a vegetação terrestre região (plantas C<sub>3</sub> com 4,41‰ e plantas C<sub>4</sub> com 5,88‰) (Ribas, 2012), o que pode ser explicado pela contribuição de outros fatores interferindo na assinatura isotópica, como o fitoplancton, devido à baixa (ou ausente) concentração de celulose em seus tecidos e alta concentração de proteínas, apresentam alto teor de N (Cardoso-Silva et al., 2018). Além disso, a alta concentração de nitratos presentes no esgoto doméstico pode levar também ao enriquecimento de  $\delta^{15}\text{N}$  (Ruiz-Fernández et al., 2002). Por outro lado, Ke et al. (2019) observaram que águas caracterizadas como hipereutróficas geralmente apresentam valores depletados de  $\delta^{15}\text{N}$  devido à grande concentração de  $\text{NH}_4^+$ .

Os valores de  $\delta^{15}\text{N-NP}$  foram mais empobrecidos, com valores próximos aos encontrados para assinaturas isotópicas referentes a vegetação C<sub>4</sub> da região (5,88‰) (Ribas, 2012) (Tabela.2). No entanto, Carneiro et al. (2021) no estuário do Rio Sirinhaém observaram valores de  $\delta^{15}\text{N}$  entre 4,42‰ a 5,30‰, e estes foram atribuídos a vegetação C<sub>3</sub>. Apesar da variação entre as duas fontes, os valores encontrados para  $\delta^{15}\text{N}$  neste estudo estão dentro da variação esperada para MO de origem terrestre (-10 a 10‰) (Gearing, 1988). Entretanto, as assinaturas isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$  podem sofrer alterações conforme as características locais no ciclo do nitrogênio, onde a taxa de fixação de N<sub>2</sub> e processos como nitrificação e desnitrificação podem afetar seu fracionamento isotópico, alterando os seus valores, dificultando, assim, a comparação entre assinaturas e identificação de possíveis fontes (Spano et al., 2014).

De acordo com o modelo de mistura foi possível identificar as principais fontes que contribuíram para MOP e MOD. De forma geral, o esgoto doméstico e a vegetação C<sub>3</sub>, respectivamente, apresentaram as maiores proporções para MOP em ambos os períodos. Por outro lado, a MOD apresentou a maior proporção por vegetação C<sub>3</sub>, seguido de contribuições provenientes do fitoplâncton. Diferente do esperado, a vegetação C<sub>4</sub> apresentou a menor contribuição para ambas as frações (Figura.10.b,c e Figura.12.b,c). Xiao et al. (2023), ao avaliar o sedimento superficial de uma represa na China, obtiveram resultado semelhante ao observado neste trabalho, em que no modelo mistura foi observado incremento na proporção de plantas vasculares aquáticas. Devido a baixa porcentagem de áreas florestadas no

Baixo Paraíba (4,6%), acredita-se que esse aumento na proporção de fontes de plantas C<sub>3</sub> também seja proveniente de macrófitas aquáticas. Neste período, a maior temperatura tende a favorecer o processo de degradação biológica da MO proveniente de macrófitas, que se desprendem do sedimento devido a maior velocidade e volume fluvial durante as cheias (Figueiredo et al., 2011). Sendo assim, ao aumento na proporção de planta C<sub>3</sub> vista para MOD a partir do modelo de mistura em ambos os períodos do presente estudo, pode não estar associada não somente a vegetação terrestre, mas sim também a contribuição por macrófitas aquáticas (Figura.13.a e b).

Ná área de estudo, no período de seca, é comum a exposição de área de deposição de sedimentos formando bancos de areia. Conforme a redução da vazão ocorre a deposição do material carreado na cheia, atua como um estoque de MO e alimentando a produtividade primária local (Pezinni and Ovalle, 2009; Figueiredo et al., 2011). Além disso, a presença de contribuições antrópicas reforçam o cenário de eutrofização previsto por (Cotovicz et al., 2012; Ovalle et al., 2013), esses valores destacam a forte presença das atividades antrópicas na região, como o lançamento de esgotos sem tratamento e as atividades agropecuárias.

Devido ao histórico da região do baixo curso do RPS com a monocultura da cana-de-açúcar e extensas pastagens (AGEVAP, 2012), esperava-se encontrar uma forte contribuição de plantas C<sub>4</sub>. Entretanto, a vegetação C<sub>4</sub> apresentou as menores proporções para MOP e MOD em ambos os períodos amostrados. Alguns dos fatores que podem explicar esse comportamento inesperado é que a MO proveniente das regiões a montante do ponto de coleta passa por transformações ao longo de seu transporte até o ponto de amostragem, podendo ser mais afetadas pela degradação microbiana e pela fotodegradação. Além disso, grande parte do uso solo do baixo curso do RPS é destinado para agropecuária, deixando-o fragilizado e suscetível aos processos de degradação da MO (AGEVAP, 2020; Drake et al., 2019).

O local de coleta também demonstrou ser um fator importante para as fontes de MO. As coletas foram realizadas em Campos dos Goytacazes – RJ (*vide metodologia*), que apresenta a influência histórica da atividade sucroalcooleira. Entretanto, o período analisado, conta com apenas 6,26% do seu território voltado

para o cultivo da cana-de-açúcar (Barbosa, 2019), o que pode ser um dos fatores redutores da contribuição por plantas C<sub>4</sub>. Além disso, o ponto de coleta está inserido em uma área densamente urbanizada, próximo a pontos de lançamento de esgoto, onde o despejo local associado ao incremento da produtividade fitoplanctônica e a uma maior degradação microbiana podem mascarar as assinaturas das demais fontes ao longo do rio, demonstrando a força das fontes locais para a dinâmica da MO no Baixo Curso do RPS.

#### *Fatores reguladores da MO: Seca vs. Cheia*

A partir das características da MO apresentadas nas sessões anteriores, não foi possível observar diferença estatisticamente significativa entre os períodos de seca e chuva para as frações particulada e dissolvida. Entretanto, quando analisado por período do ciclo hidrológico, observou-se diferenças nos fatores que regulam a variabilidade das diferentes contribuições da MO. Esse comportamento pode ser explicado pela ampla variabilidade observada nos níveis de vazão em cada um dos períodos, principalmente no período de cheia, apresentando valores máximos similares as maiores vazões registradas e mínimos abaixo das médias da série histórica para o RPS (Cotovicz et al. 2020).

Durante o período de cheia, ocorreu um aumento estatisticamente significativo da vazão resultando em maior disponibilidade de COD e MPS (Tabela.1, Tabela.2, Tabela.3, Figura.3.c e Figura.5.a). Esse resultado era esperado devido ao incremento nos níveis de pluviosidade durante este período. Entretanto, a contribuição de origem terrestre, conforme discutido anteriormente, não foi a principal fonte durante esse período, o que foi demonstrado pela correlação inversa entre vazão e (COP/NP)<sub>a</sub>. Apesar da baixa contribuição terrestre na cheia, foi observado a correlação positiva entre vazão e COD, em que segundo, Hu et al. (2022) e Coble et al. (2022) o incremento na concentração de COD pode estar associado a redução da aromaticidade. Os autores destacam que a relação entre o aumento de COD em uma bacia hidrográfica, com o aumento de áreas urbanizadas e com atividades agrícolas, estão associados a maior exportação de compostos alifáticos e ricos em proteínas, e menor contribuição de compostos aromáticos. Durante esse período, ocorreu a intensificação do escoamento superficial,

disponibilizando uma maior concentração compostos orgânicos e inorgânicos proveniente dos processos degradativos que ocorrem na bacia de drenagem (Johnston et al., 2018; Liao et al., 2022). No Baixo Paraíba esse resultado foi reforçado pelos baixos valores de  $SUVA_{254}$  no período de estudo, indicando a presença de MOD pouco aromática e pelas demais correlações negativas entre  $SUVA_{254}$  e MPS e entre  $S_{275-295}$  e  $\delta^{15}N-NP$ .

De acordo com o modelo de mistura, o fitoplâncton foi uma das principais fontes de contribuição para MOD, no período cheia e seca. Entretanto, com relação a produtividade primária, observada através do aumento nos níveis de clorofila-a, está apresentou diferença entre os períodos de cheia e seca (Tabela.1), com maiores níveis para o período de seca. Esse resultado pode ser explicado em função da menor estabilidade hídrica associado a temperatura, tornando o ambiente propício para a floração de algas (Zhang et al., 2023). Além disso, durante esse período, foi possível observar níveis elevados de clorofila-a bem acima dos valores médios encontrados nesse ecossistema. No período de seca também foi observado o incremento nos valores de CE (Figura.3.d), bem como a correlação positiva desse com o NTD. Esses fatores sugerem o incremento da carga desse nutrientes em função da entrada de esgoto doméstico e fertilizantes agrícolas (George et al., 2018; Li et al., 2021; Liao et al., 2022) e a menor capacidade de diluição pelo rio, porque rios que permeiam áreas agrícolas apresentam enriquecimento em moléculas que contém nitrogênio e enxofre, associados ao aumento da produtividade primária.

A produção autóctone e os processos de degradação microbiana podem estar associados ao aumento da diversidade de moléculas enriquecidas em nitrogênio e enxofre, alterando a assinatura molecular da matéria orgânica e transformando esses ambientes em verdadeiros *hotspots* de MOD (Spencer et al., 2019). Por outro lado, os parâmetros reguladores dos níveis de clorofila-a na cheia apresentaram-se associados ao incremento na entrada de  $PO_4^{3-}$  e NID observados pelas correlações com o MPS. Estes podem estar associados a entradas de esgoto doméstico e com a excreção do fitoplâncton ou degradação de macrófitas, pois as condições hídricas durante o período de cheias dificultam o crescimento e fixação desses organismos. Conforme afirmado anteriormente, no período de seca é comum a exposição de áreas de deposição e sedimentação, que acabam retendo os materiais transportados, sendo disponibilizados novamente na cheia incrementando as

concentrações de nitrogênio (Figueiredo et al., 2011). A forte correlação inversa encontrada entre os índices ópticos  $SUVA_{254}$ ,  $S_{275-295}$ ,  $S_{350-400}$  e MPS,  $\delta^{15}N-NP$  e  $PO_4^{3-}$  e entre  $a_{350}$ ,  $SUVA_{254}$ , e SR e  $S_{275-295}$  (COP/NP)<sub>a</sub>, CE e PT indicando a importância da disponibilidade de nutrientes na regulação da qualidade das fontes de carbono durante períodos de alta e baixa vazão, respectivamente.

A diferença marcante entre os fatores reguladores entre período de seca e cheia foi reforçada após a análise de componentes principais (Figura.13), pois foi possível observar distinção entre os parâmetros que explicam as variações da matéria orgânica em cada um dos períodos analisados no presente estudo, reforçando o argumento de que os efeitos dos fatores físicos, como a sazonalidade, sobre o transporte de MOD tem forte influência antrópica (Coble et al., 2022; Hu et al., 2022). Os solos submetidos a atividades, como plantações e pastagens, tendem a apresentar maior grau de fragilidade em comparação ao solo com vegetação nativa, e estão sujeitos a alterações no escoamento e às taxas de infiltração e evaporação. Esse processo também pode associado a alterações no volume de vazão (Mello et al., 2020). De acordo com o relatório de 2020 Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (AGEVAP, 2020), 40% do uso do solo é destinado a campos e pastagens e 10% para agricultura. O mesmo relatório também mostrou que campos e pastagens são classificados como a vegetação predominante da região do baixo curso do RPS, os quais ocupam 79% do uso do solo. Segundo Drake et al. (2019), os solos tropicais são os principais exportadores de carbono para os oceanos, o que torna o cenário preocupante em relação papel desses ecossistemas no ciclo global do carbono. No presente estudo, além das alterações nas fontes de carbono provenientes do ecossistema terrestre, os efeitos do possível aumento na exportação de MOD por atividades antrópicas é intensificado pelas mudanças climáticas (Drake et al., 2020).

Dessa forma, os resultados encontrados apontam para a variação sazonal e o uso da terra como os principais agentes controladores da variação das fontes e características da MO no baixo curso do RPS. Assim, no período de cheia, observamos a presença de MOD recente e menos aromática e, no período de seca, observamos a MOD com características mais degradadas. Já para a MOP observamos a entrada de material recente e com menor degradação, vindos do esgoto e da vegetação terrestre e aquática (Lambert et al., 2015; Liao et al., 2022;

Marques et al., 2017; Stedmon & Markager, 2001). Somado a isso, a redução no fluxo de vazão nos últimos anos também afetou a capacidade de diluição fluvial, destacando o papel das atividades agrícolas e do esgoto doméstico para a MO do baixo curso do RPS. Ainda, podemos afirmar que durante ambos os períodos a contribuição do esgoto impulsionou o crescimento de macrófitas aquáticas e da atividade fitoplanctônica. Portanto, o atual cenário de mudanças climáticas e intensificação das atividades humanas na bacia do RPS são responsáveis por alterações na qualidade do carbono transportado até o oceano.

## **Conclusão**

O estudo ao longo do ciclo hidrológico no baixo curso do RPS destaca o forte controle do ciclo hidrológico e das atividades antrópicas sobre a dinâmica da MO e de nutrientes. As formas dissolvidas predominaram durante o período de seca, enquanto formas partículas apresentaram aumento durante a cheia. Entretanto, não foi possível observar diferença estatisticamente significativa entre os períodos de seca e chuva para as fontes das frações particulada e dissolvida. Em geral, os índices ópticos da MOD indicaram a dominância de compostos de baixo peso molecular, com baixa aromaticidade e de grande influência da biomassa microbiana e vegetal ao longo de todo o ciclo hidrológico. Esses resultados refletem as características da sessão de coleta, em que este resultado não se aplica a bacia como um todo, sendo necessária a ampliação espacial dos pontos de coleta. Além disso, os fatores que regulam a variabilidade das diferentes contribuições da MO mostraram-se distintos quando analisado por período de amostragem, comportamento esse que pode ser explicado pela ampla variabilidade observada nos níveis de vazão em cada um dos períodos, principalmente no período de cheia, que apresentou valores máximos similares as maiores vazões registradas e mínimos abaixo das médias da série histórica para o RPS. Nossa análise destaca uma tendência ao aumento na exportação de nutrientes e de MO proveniente da biomassa microbiana, altamente suscetível ao processo de mineralização, o que tende a intensificar a produção de gases como  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  nesse ecossistema. Dessa forma, os resultados encontrados apontam o ciclo hidrológico e usos da terra como os principais agentes controladores da variação das fontes e características da MO



no baixo curso do RPS, com implicações para a dinâmica da MO em rios tropicais, especialmente em meio ao contexto desafiador das mudanças climáticas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais e o Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) pela assistência logística e laboratorial. Este trabalho foi financiado pela Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES).

## Referências bibliográficas

- AGEVAP. (2011). *Relatório Técnico—Bacia do Rio Paraíba do Sul- Subsídio às ações de melhoria da gestão 2011* (p. 256). AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba.
- AGEVAP. (2012). *Relatório de Situação Trienal – 2010 – 2011—2012 AGEVAP* (p. 1–114). AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba.
- AGEVAP. (2020). *Relatório de Situação* (p. 171). AGEVAP.
- Alonso-Hernández, C. M., Fanelli, E., Diaz-Asencio, M., Santamaría, J. M., & Morera-Gómez, Y. (2020). Carbon and nitrogen isotopes to distinguish sources of sedimentary organic matter in a Caribbean estuary. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(5–6), 654–672. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1819263>
- Alves, G. H. Z., Hoeninghaus, D. J., Manetta, G. I., & Benedito, E. (2017). Dry season limnological conditions and basin geology exhibit complex relationships with  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  of carbon sources in four Neotropical floodplains. *PLOS ONE*, 12(3), e0174499.
- Alves, M. V., & Siqueira, J. G. (2017). CARACTERIZAÇÃO MORFOMÉTRICA DA REGIÃO HIDROGRÁFICA DO BAIXO PARAÍBA DO SUL E ITABAPOANA / RJ. *III Simpósio de Recursos Hídricos do Rio Paraíba do Sul*, 10.

- ANA. (2020). *Conjuntura de Recursos Hídricos Brasil* (p. 129). Agência Nacional de Águas.
- Bachtiar, T., Coakley, J. P., & Risk, M. J. (1996). Tracing sewage-contaminated sediments in Hamilton Harbour using selected geochemical indicators. *Science of the Total Environment*, 179, 3–16. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)90045-5)
- Barbosa, A. I. G. (2019). ESTIMATIVA DA ÁREA PLANTADA DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ UTILIZANDO SENSORIAMENTO REMOTO [UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE]. Em *Universidade Federal Fluminense* (Número 2). <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEn.2019.m.14648306732> 1.
- Battin, T. J., Kaplan, L. A., Findlay, S., Hopkinson, C. S., Marti, E., Packman, A. I., Newbold, J. D., & Sabater, F. (2008). Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience*, 1(2), 95–100. <https://doi.org/10.1038/ngeo101>
- Battin, T. J., Luysaert, S., Kaplan, L. A., Aufdenkampe, A. K., Richter, A., & Tranvik, L. J. (2009). The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, 2(9), 598–600. <https://doi.org/10.1038/ngeo618>
- Bhattacharya, R., & Osburn, C. L. (2020). Spatial patterns in dissolved organic matter composition controlled by watershed characteristics in a coastal river network: The Neuse River Basin, USA. *Water Research*, 169, 115248. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115248>
- Bhattacharya, R., & Osburn, C. L. (2021). Chromophoric dissolved organic matter composition and load from a coastal river system under variable flow regimes. *Science of The Total Environment*, 760, 143–414. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143414>
- Britto, A. L., Formiga-Johnsson, R. M., Carneiro, P. R. F., Britto, A. L., Formiga-Johnsson, R. M., & Carneiro, P. R. F. (2016). Water supply and hydrosocial scarcity in the Rio de Janeiro Metropolitan Area. *Ambiente & Sociedade*, 19(1), 183–206. <https://doi.org/10.1590/1809-4422asoc150159r1v1912016>
- Cardoso-Silva, S., Ferreira, P. A. de L., Figueira, R. C. L., da Silva, D. C. V. R., Moschini-Carlos, V., & Pompêo, M. L. M. (2018). Factors that control the spatial and temporal distributions of phosphorus, nitrogen, and carbon in the

- sediments of a tropical reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(31), 31776–31789. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2923-0>
- Carmouze, J.-P. (1994). *O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudo e Análises Químicas*.
- Carneiro, L. M., do Rosário Zucchi, M., de Jesus, T. B., da Silva Júnior, J. B., & Hadlich, G. M. (2021).  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and TOC/TN as indicators of the origin of organic matter in sediment samples from the estuary of a tropical river. *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112857. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112857>
- CEIVAP. (2020). *RELATÓRIO DE SITUAÇÃO Bacia do Paraíba do Sul* (p. 171).
- CEIVAP. (2021). Rio que te quero vivo. Em *Www.ceivap.org.br*. CEIVAP. [www.ceivap.org.br](http://www.ceivap.org.br)
- Ciais, P., Borges, A. V., Abril, G., Meybeck, M., Folberth, G., Hauglustaine, D., & Janssens, I. A. (2008). The impact of lateral carbon fluxes on the European carbon balance. *Biogeosciences*, 5(5), 1259–1271. <https://doi.org/10.5194/bg-5-1259-2008>
- Coble, A. A., Wymore, A. S., Potter, J. D., & McDowell, W. H. (2022). Land Use Overrides Stream Order and Season in Driving Dissolved Organic Matter Dynamics Throughout the Year in a River Network. *Environmental Science & Technology*, 56(3), 2009–2020. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06305>
- Coble, A., Barnard, H., Du, E., Johnson, S., Jones, J., Keppeler, E., Kwon, H., Link, T. E., Penaluna, B. E., Reiter, M., Puettmann, K., & Wagenbrenner, J. (2020). Long-term hydrological response to forest harvest during seasonal low flow: Potential implications for current forest practices. *Science of the Total Environment*, 730. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138926>
- Coble, P. G. (2007). Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color. *Chemical Reviews*, 107(2), 402–418. <https://doi.org/10.1021/cr050350+>
- Coelho, C. A. S., de Oliveira, C. P., Ambrizzi, T., Reboita, M. S., Carpenedo, C. B., Campos, J. L. P. S., Tomaziello, A. C. N., Pampuch, L. A., Custódio, M. de S., Dutra, L. M. M., Da Rocha, R. P., & Rehbein, A. (2016). The 2014 southeast Brazil austral summer drought: Regional scale mechanisms and teleconnections. *Climate Dynamics*, 46(11), 3737–3752. <https://doi.org/10.1007/s00382-015-2800-1>

- COHIDRO. (2014). *Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio paraíba do sul e* (p. 226). AGEVAP.
- Cole, J. J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., Duarte, C. M., Kortelainen, P., Downing, J. A., Middelburg, J. J., & Melack, J. (2007). Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems*, 10(1), 172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>
- Cory, R. M., & Kling, G. W. (2018). Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3), 102–116. <https://doi.org/10.1002/lol2.10060>
- Cotovicz, J. L. C., Brandini, N., Knoppers, B. A., Mizerkowski, B. D., Sterza, J. M., Ovalle, A. R. C., & Medeiros, P. R. P. (2012). Assessment of the trophic status of four coastal lagoons and one estuarine delta, eastern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(4), 3297–3311. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2791-x>
- Dai, M., Yin, Z., Meng, F., Liu, Q., & Cai, W.-J. (2012). Spatial distribution of riverine DOC inputs to the ocean: An updated global synthesis. *Carbon and nitrogen cycles*, 4(2), 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2012.03.003>
- Derrien, M., Brogi, S. R., & Gonçalves-Araujo, R. (2019). Characterization of aquatic organic matter: Assessment, perspectives and research priorities. *Water Research*, 163, 114908. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114908>
- Dittmar, T., de Rezende, C. E., Manecki, M., Niggemann, J., Coelho Ovalle, A. R., Stubbins, A., & Bernardes, M. C. (2012). Continuous flux of dissolved black carbon from a vanished tropical forest biome. *Nature Geoscience*, 5(9), 618–622. <https://doi.org/10.1038/ngeo1541>
- Dittmar, T., Hertkorn, N., Kattner, G., & Lara, R. J. (2006). Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1). <https://doi.org/10.1029/2005GB002570>
- Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., & Kattner, G. (2008). A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(6), 230–235. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.230>

- Dittmar, T., Lara, R. J., & Kattner, G. (2001). River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. *Marine Chemistry*, 73(3), 253–271. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00110-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00110-9)
- Drake, T. W., Barthel, M., Mbongo, C. E., Mpambi, D. M., Baumgartner, S., Botefa, C. I., Bauters, M., Kurek, M. R., Spencer, R. G. M., McKenna, A. M., Haghypour, N., Ekamba, G. L., Wabakanghanzi, J. N., Eglinton, T. I., Van Oost, K., & Six, J. (2023). Hydrology drives export and composition of carbon in a pristine tropical river. *Limnology and Oceanography*, n/a(n/a). <https://doi.org/10.1002/lno.12436>
- Drake, T. W., Podgorski, D. C., Dinga, B., Chanton, J. P., Six, J., & Spencer, R. G. M. (2020). Land-use controls on carbon biogeochemistry in lowland streams of the Congo Basin. *Global Change Biology*, 26(3), 1374–1389. <https://doi.org/10.1111/gcb.14889>
- Drake, T. W., Raymond, P. A., & Spencer, R. G. M. (2018). Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3), 132–142. <https://doi.org/10.1002/lol2.10055>
- Drake, T. W., Van Oost, K., Barthel, M., Bauters, M., Hoyt, A. M., Podgorski, D. C., Six, J., Boeckx, P., Trumbore, S. E., Cizungu Ntaboba, L., & Spencer, R. G. M. (2019). Mobilization of aged and biolabile soil carbon by tropical deforestation. *Nature Geoscience*, 12(7), 541–546. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0384-9>
- Esteves, F. de A. (2011). *Fundamentos de Limnologia* (F. de A. Esteves, Org.). Editora Interciência.
- Fichot, C. G., & Benner, R. (2012). The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter (S<sub>275–295</sub>) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins. *Limnology and Oceanography*, 57(5), 1453–1466. <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.5.1453>
- Figueiredo, R. de O., Ovalle, Á. R. C., Rezende, C. E., & Martinelli, L. A. (2011). Carbon and Nitrogen in the Lower Basin of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil: Element Fluxes and biogeochemical processes. *Revista Ambiente e Agua*, 9(3), 445–458. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>
- Findlay, S. E. G., & Parr, T. B. (2017). Chapter 24—Dissolved Organic Matter. Em G. A. Lamberti & F. R. B. T.-M. in S. E. (Third E. Hauer (Orgs.), *Methods in*

- Stream Ecology—Volume 2: Ecosystem Function* (p. 21–36). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813047-6.00002-4>
- Fry, B. (2006). *Introduction BT - Stable Isotope Ecology* (B. Fry, Org.; p. 1–20). Springer New York. [https://doi.org/10.1007/0-387-33745-8\\_1](https://doi.org/10.1007/0-387-33745-8_1)
- Galy, V., Peucker-Ehrenbrink, B., & Eglinton, T. (2015). Global carbon export from the terrestrial biosphere controlled by erosion. *Nature*, *521*(7551), 204–207. <https://doi.org/10.1038/nature14400>
- Gao, Y., Jia, J., Lu, Y., Sun, K., Wang, J., & Wang, S. (2022). Carbon transportation, transformation, and sedimentation processes at the land-river-estuary continuum. *Fundamental Research*. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.07.007>
- Gearing, J. N. (1988). *The Use of Stable Isotope Ratios for Tracing the Nearshore-Offshore Exchange of Organic Matter BT - Coastal-Offshore Ecosystem Interactions* (B.-O. Jansson, Org.; p. 69–101). Springer Berlin Heidelberg.
- George, T. S., Giles, C. D., Menezes-Blackburn, D., Condon, L. M., Gama-Rodrigues, A. C., Jaisi, D., Lang, F., Neal, A. L., Stutter, M. I., Almeida, D. S., Bol, R., Cabugao, K. G., Celi, L., Cotner, J. B., Feng, G., Goll, D. S., Hallama, M., Krueger, J., Plassard, C., ... Haygarth, P. M. (2018). Organic phosphorus in the terrestrial environment: A perspective on the state of the art and future priorities. *Plant and Soil*, *427*(1), 191–208. <https://doi.org/10.1007/s11104-017-3391-x>
- Gikas, G. D. (2017). Water quantity and hydrochemical quality monitoring of Laspias River, North Greece. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, *52*(14), 1312–1321. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1357408>
- Glibert, P. M., Middelburg, J. J., McClelland, J. W., & Jake Vander Zanden, M. (2019). Stable isotope tracers: Enriching our perspectives and questions on sources, fates, rates, and pathways of major elements in aquatic systems. *Limnology and Oceanography*, *64*(3), 950–981. <https://doi.org/10.1002/lno.11087>
- Gomes, P. R., Pestana, I. A., Viana, P. P., de Almeida, M. G., de Rezende, C. E., & de Souza, C. M. M. (2022). Effects of dams on As and Hg concentrations in three southeastern Brazil fluvial systems: Ocean inputs, sources and seasonal dynamics among environmental compartments. *Science of The Total Environment*, *849*, 157865.
- Gonçalves-Araujo, R., Röttgers, R., Haraguchi, L., & Brandini, F. P. (2019). Hydrography-Driven Variability of Optically Active Constituents of Water in the

- South Brazilian Bight: Biogeochemical Implications. *Frontiers in Marine Science*, 6, 716. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00716>
- Govan, E., Jackson, A. L., Inger, R., Bearhop, S., & Parnell, A. C. (2023). simmr: A package for fitting Stable Isotope Mixing Models in R. *Journal of Statistical Software*, 111(2). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2306.07817>
- Hansell, D. A., Carlson, C. A., Repeta, D. J., & Schlitzer, R. (2009). Dissolved organic matter in the ocean: A controversy stimulates new insights. *Oceanography*, 22(4), 202-211.
- He, D., Li, P., He, C., Wang, Y., & Shi, Q. (2022). Eutrophication and watershed characteristics shape changes in dissolved organic matter chemistry along two river-estuarine transects. *Water Research*, 214, 118196. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118196>
- Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J., & Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 955–969. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.3.0955>
- Hershey, A. E., Northington, R. M., Finlay, J. C., & Peterson, B. J. (2017). Chapter 23—Stable Isotopes in Stream Food Webs. Em G. A. Lamberti & F. R. B. T.-M. in S. E. (Third E. Hauer (Orgs.), *Methods in Stream Ecology—Volume 2: Ecosystem Function* (p. 3–20). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813047-6.00001-2>
- Hosen, J. D., McDonough, O. T., Febria, C. M., & Palmer, M. A. (2014). Dissolved Organic Matter Quality and Bioavailability Changes Across an Urbanization Gradient in Headwater Streams. *Environmental Science & Technology*, 48(14), 7817–7824. <https://doi.org/10.1021/es501422z>
- Hu, X., Zhou, Y., Zhou, L., Zhang, Y., Wu, L., Xu, H., Zhu, G., Jang, K.-S., Spencer, R. G. M., Jeppesen, E., Brookes, J. D., & Wu, F. (2022). Urban and agricultural land use regulates the molecular composition and bio-lability of fluvial dissolved organic matter in human-impacted southeastern China. *Carbon Research*, 1(1), 19. <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00020-6>
- Huang, T.-H., Fu, Y.-H., Pan, P.-Y., & Chen, C.-T. A. (2012). Fluvial carbon fluxes in tropical rivers. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 4(2), 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2012.02.004>

- IBGE. (2022). *Sudeste concentra mais de um terço das áreas urbanizadas do país*. Geociências. <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/35585-sudeste-concentra-mais-de-um-terco-das-areas-urbanizadas-do-pais>
- IPCC. (2023). *CLIMATE CHANGE 2023 Synthesis Report A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (p. 186). <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>
- Ji, H., Wang, H., Wu, Z., Wang, D., Wang, X., Fu, P., Li, C., & Deng, W. (2024). Source, composition and molecular diversity of dissolved and particulate organic matter varied with riparian land use in tropical coastal headstreams. *Science of The Total Environment*, 908, 168577. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168577>
- Jiao, N., Herndl, G. J., Hansell, D. A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S. W., Kirchman, D. L., Weinbauer, M. G., Luo, T., Chen, F., & Azam, F. (2010). Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean. *Nature Reviews Microbiology*, 8(8), 593–599. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2386>
- Johnston, S. E., Shorina, N., Bulygina, E., Vorobjeva, T., Chupakova, A., Klimov, S. I., Kellerman, A. M., Guillemette, F., Shiklomanov, A., Podgorski, D. C., & Spencer, R. G. M. (2018). Flux and Seasonality of Dissolved Organic Matter From the Northern Dvina (Severnaya Dvina) River, Russia. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123(3), 1041–1056. <https://doi.org/10.1002/2017JG004337>
- Johnston, S. E., Striegl, R. G., Bogard, M. J., Dornblaser, M. M., Butman, D. E., Kellerman, A. M., Wickland, K. P., Podgorski, D. C., & Spencer, R. G. M. (2020). Hydrologic connectivity determines dissolved organic matter biogeochemistry in northern high-latitude lakes. *Limnology and Oceanography*, 65(8), 1764–1780. <https://doi.org/10.1002/lno.11417>
- Kahn, J. R., Vásquez, W. F., & Rezende, C. E. de. (2017). Choice modeling of system-wide or large scale environmental change in a developing country context: Lessons from the Paraíba do Sul River. *Science of The Total Environment*, 598, 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.059>
- Kassambara A (2023). *\_rstatix: Pipe-Friendly Framework for Basic Statistical Tests\_*. R package version 0.7.2, <<https://CRAN.R-project.org/package=rstatix>>



- Kassambara A, Mundt F (2020). *\_factoextra*: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses\_. R package version 1.0.7, <<https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>>.
- Ke, Z., Tan, Y., Huang, L., Liu, J., Xiang, C., Zhao, C., & Zhang, J. (2019). Significantly depleted 15N in suspended particulate organic matter indicating a strong influence of sewage loading in Daya Bay, China. *Science of The Total Environment*, *650*, 759–768. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.076>
- Lambert, T., Bouillon, S., Darchambeau, F., Massicotte, P., & Borges, A. V. (2016). Shift in the chemical composition of dissolved organic matter in the Congo River network. *Biogeosciences*, *13*(18), 5405–5420. <https://doi.org/10.5194/bg-13-5405-2016>
- Lambert, T., Darchambeau, F., Bouillon, S., Alhou, B., Mbega, J.-D., Teodoru, C. R., Nyoni, F. C., Massicotte, P., & Borges, A. V. (2015). Landscape Control on the Spatial and Temporal Variability of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Dissolved Organic Carbon in Large African Rivers. *Ecosystems*, *18*(7), 1224–1239. <https://doi.org/10.1007/s10021-015-9894-5>
- Lambert, T., Teodoru, C. R., Nyoni, F. C., Bouillon, S., Darchambeau, F., Massicotte, P., & Borges, A. V. (2016). Along-stream transport and transformation of dissolved organic matter in a large tropical river. *Biogeosciences*, *13*(9), 2727–2741. <https://doi.org/10.5194/bg-13-2727-2016>
- Lanna, A. E. L. (2023). *Prospccções dos conflitos dos recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul* (p. 16). IV Simpósio de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul.
- Lau, M. P. (2021). Linking the Dissolved and Particulate Domain of Organic Carbon in Inland Waters. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *126*(5), e2021JG006266. <https://doi.org/10.1029/2021JG006266>
- Lavallee, J. M., Soong, J. L., & Cotrufo, M. F. (2020). Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century. *Global Change Biology*, *26*(1), 261–273. <https://doi.org/10.1111/gcb.14859>
- Li, S., Xu, Y. J., & Ni, M. (2021). Changes in sediment, nutrients and major ions in the world largest reservoir: Effects of damming and reservoir operation. *Journal of Cleaner Production*, *318*, 128601. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128601>

- Li, S., Zhang, J., Mu, G., Ju, H., Wang, R., Li, D., & Shabbir, A. H. (2016). Spatiotemporal Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) and CDOM-DOC Relationships for Highly Polluted Rivers. *Water*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/w8090399>
- Liao, J., Huang, Q., Liu, G., Wang, N., Qiu, Z., Hu, C., & Spencer, R. G. M. (2022). *Sources and Biogeochemical Processing of Dissolved Organic Matter in the Middle Reach of the Yangtze River: Insights from Optical Properties and Nitrate Dual-Isotopes*. Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1496450/v1>
- Lima, R. T. (2008). Reflexões sobre o baixo curso do Rio Paraíba do Sul à luz da legislação de Recursos Hídricos. *Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego*, 2(1), 33–58. <https://doi.org/10.5935/2177-4560.20080002>
- Liu, X., Watts, R. J., Howitt, J. A., & McCasker, N. (2020). Carbon and nutrient release from experimental inundation of agricultural and forested floodplain soil and vegetation: Influence of floodplain land use on the development of hypoxic blackwater during floods. *Marine and Freshwater Research*, 71(2), 213–228.
- Lohner, T. W., & Dixon, D. A. (2013). The value of long-term environmental monitoring programs: An Ohio River case study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(11), 9385–9396. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3258-4>
- Lønborg, C., Carreira, C., Jickells, T., & Álvarez-Salgado, X. A. (2020). Impacts of Global Change on Ocean Dissolved Organic Carbon (DOC) Cycling. In *Frontiers in Marine Science* (Vol. 7). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2020.00466>
- Ma, Y., Mao, R., & Li, S. (2021). Hydrological seasonality largely contributes to riverine dissolved organic matter chemical composition: Insights from EEM-PARAFAC and optical indicators. *Journal of Hydrology*, 595, 125993. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.125993>
- Maciejewska, A., & Pempkowiak, J. (2014). DOC and POC in the water column of the southern Baltic. Part I. Evaluation of factors influencing sources, distribution and concentration dynamics of organic matter\*\*This study was supported by the Baltic-C/BONUS Plus EUFP6 Project, statutory activities o. *Oceanologia*, 56(3), 523–548. <https://doi.org/10.5697/oc.55-3.523>

- MapBiomias. (2023). *Brazilian Annual Land Use and Land Cover Mapping Project*.  
<https://mapbiomas.org/>
- Marengo, J. A., Nobre, C. A., Seluchi, M. E., Cuartas, A., Alves, L. M., Mendiando, E. M., Obregón, G., & Sampaio, G. (2015). *A seca e a crise hídrica de 2014-2015 em São Paulo*.
- Marques, J. S. J., Dittmar, T., Niggemann, J., Almeida, M. G., Gomez-Saez, G. V., & Rezende, C. E. (2017). Dissolved Black Carbon in the Headwaters-to-Ocean Continuum of Paraíba Do Sul River, Brazil. *Frontiers in Earth Science*, 5. <https://doi.org/10.3389/feart.2017.00011>
- Martinelli, L. A., Naylor, R., Vitousek, P. M., & Moutinho, P. (2010). Agriculture in Brazil: Impacts, costs, and opportunities for a sustainable future. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2(5), 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2010.09.008>
- Massicotte, P., Asmala, E., Stedmon, C., & Markager, S. (2017). Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans. *The Science of the Total Environment*, 609, 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.076>
- Medina, E., Francisco, M., Sternberg, L., & Anderson, W. T. (2005). Isotopic signatures of organic matter in sediments of the continental shelf facing the Orinoco Delta: Possible contribution of organic carbon from savannas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 63(4), 527–536. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.10.020>
- Mello, K. de, Taniwaki, R. H., Paula, F. R. de, Valente, R. A., Randhir, T. O., Macedo, D. R., Leal, C. G., Rodrigues, C. B., & Hughes, R. M. (2020). Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. *Journal of Environmental Management*, 270, 110879. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110879>
- Melo, M. L. de, Gérardin, M.-L., Fink-Mercier, C., & del Giorgio, P. A. (2022). Patterns in riverine carbon, nutrient and suspended solids export to the Eastern James Bay: Links to climate, hydrology and landscape. *Biogeochemistry*, 161(3), 291–314. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-00983-z>
- Mendonça, R., Müller, R. A., Clow, D., Verpoorter, C., Raymond, P., Tranvik, L. J., & Sobek, S. (2017). Organic carbon burial in global lakes and reservoirs. *Nature communications*, 8(1), 1694.

- Meneses, S. M., Teixeira, de A. G., & Oliveira, S. R. (2009). ASPECTOS DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS DA REGIÃO NOROESTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL: UM ESTUDO DE CASO. *Observatório Geográfico da América Latina*, 1(1), 1–13.
- Meybeck, M. (1993). Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water, Air, and Soil Pollution*, 70(1), 443–463. <https://doi.org/10.1007/BF01105015>
- Meybeck, M. (2003). Global occurrence of major elements in rivers. *Treatise on geochemistry*, 5, 605.
- Minor, E. C., & Oyler, A. R. (2021). Dissolved organic matter in large lakes: A key but understudied component of the carbon cycle. *Biogeochemistry*, 164(1), 295–318. <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00733-z>
- Mohd-Shazali, S. M., Madihah, J.-S., Ali, N., Cheng-Ann, C., Brewin, R. J. W., Idris, Md. S., & Noir, P. P. (2022). Dynamics of absorption properties of CDOM and its composition in Likas estuary, North Borneo, Malaysia. *Oceanologia*, 64(4), 583–594. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2022.04.005>
- Mostofa, K. M. G., Liu, C., Vione, D., Mottaleb, M. A., Ogawa, H., Tareq, S. M., & Yoshioka, T. (2013). Colored and Chromophoric Dissolved Organic Matter in Natural Waters. Em K. M. G. Mostofa, T. Yoshioka, A. Mottaleb, & D. Vione (Orgs.), *Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments* (p. 365–428). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5_5)
- Nakhavali, M. (Andre), Lauerwald, R., Regnier, P., & Friedlingstein, P. (2024). Historical trends and drivers of the laterally transported terrestrial dissolved organic carbon to river systems. *Science of The Total Environment*, 917, 170560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170560>
- Ovalle, A. R. C., Silva, C. F., Rezende, C. E., Gatts, C. E. N., Suzuki, M. S., & Figueiredo, R. O. (2013). Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. *Journal of hydrology*, 481, 191–203.
- Pacheco, F. S., Miranda, M., Pezzi, L. P., Assireu, A., Marinho, M. M., Malafaia, M., Reis, A., Sales, M., Correia, G., Domingos, P., Iwama, A., Rudorff, C., Oliva, P., & Ometto, J. P. (2017). Water quality longitudinal profile of the Paraíba do Sul River, Brazil during an extreme drought event. *Limnology and Oceanography*, 62(S1), S131–S146. <https://doi.org/10.1002/lno.10586>

- Paerl, H. W., Hall, N. S., Hounshell, A. G., Luettich, R. A., Rossignol, K. L., Osburn, C. L., & Bales, J. (2019). Recent increase in catastrophic tropical cyclone flooding in coastal North Carolina, USA: Long-term observations suggest a regime shift. *Scientific Reports*, 9(1), 10620. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46928-9>
- Park, J.-H., Nayna, O. K., Begum, M. S., Chea, E., Hartmann, J., Keil, R. G., Kumar, S., Lu, X., Ran, L., Richey, J. E., Sarma, V. V. S. S., Tareq, S. M., Xuan, D. T., & Yu, R. (2018). Reviews and syntheses: Anthropogenic perturbations to carbon fluxes in Asian river systems—Concepts, emerging trends, and research challenges. *Biogeosciences*, 15(9), 3049–3069. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3049-2018>
- Parnell, A., & Inger, R. (2023). *Stable Isotope Mixing Models in R with simmr*. <https://cran.r-project.org/web/packages/simmr/vignettes/simmr.html>
- Pezinni Junior, A., & Ovalle, A. R. C. (2009). . Caracterização do sedimento e dos parâmetros físico-químicos em uma área de deposição de sedimentos no Rio Paraíba do Sul (RJ): Sua similaridade com a dinâmica das zonas hiporréicas. *Geochimica Brasiliensis*, 23(2 SE-Articles). <https://geobrasiliensis.emnuvens.com.br/geobrasiliensis/article/view/310>
- R Core Team (2024). *\_R: A Language and Environment for Statistical Computing\_*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <<https://www.R-project.org/>>
- Raymond, P. A., Saiers, J. E., & Sobczak, W. V. (2016). Hydrological and biogeochemical controls on watershed dissolved organic matter transport: Pulse-shunt concept. *Ecology*, 97(1), 5–16. <https://doi.org/10.1890/14-1684.1>
- Raymond, P. A., & Spencer, R. G. M. (2015). Chapter 11—Riverine DOM. Em D. A. Hansell & C. A. B. T.-B. of M. D. O. M. (Second E. Carlson (Orgs.), *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter* (p. 509–533). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405940-5.00011-X>
- Ribas, L. M. (2012). Caracterização De Fontes De Matéria Orgânica Do Estuário Do Rio Paraíba Do Sul, Rj, Brasil. Em *Universidade Estadual do Norte Fluminense (Doctoral dissertation)*. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

- Roth, V.-N., Lange, M., Simon, C., Hertkorn, N., Bucher, S., Goodall, T., Griffiths, R. I., Mellado-Vázquez, P. G., Mommer, L., Oram, N. J., Weigelt, A., Dittmar, T., & Gleixner, G. (2019). Persistence of dissolved organic matter explained by molecular changes during its passage through soil. *Nature Geoscience*, *12*(9), 755–761. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0417-4>
- Ruiz-Fernández, A. C., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Soto-Jiménez, M., & Páez-Osuna, F. (2002). Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: Geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution*, *118*(3), 365–377. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00287-1)
- Schlünz, B., & Schneider, R. R. (2000). Transport of terrestrial organic carbon to the oceans by rivers: Re-estimating flux- and burial rates. *International Journal of Earth Sciences*, *88*(4), 599–606. <https://doi.org/10.1007/s005310050290>
- Sebastien Le, Julie Josse, Francois Husson (2008). FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, *25*(1), 1-18. [10.18637/jss.v025.i01](https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01)
- Shang, Y., Liu, G., Wen, Z., Jacinthe, P.-A., Song, K., Zhang, B., Lyu, L., Li, S., Wang, X., & Yu, X. (2021). Remote estimates of CDOM using Sentinel-2 remote sensing data in reservoirs with different trophic states across China. *Journal of Environmental Management*, *286*, 112275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112275>
- Slowikowski K (2024). `_ggrepel`: Automatically Position Non-Overlapping Text Labels with 'ggplot2'. R package version 0.9.5, <<https://CRAN.R-project.org/package=ggrepel>>
- Spano, S., Belem, A. L., Doria, R. N., Zucchi, M. D. R., De Souza, J. R. B., Costa, A. B., Lentini, C. A. D., & De Azevedo, A. E. G. (2014). Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter of Nova Viçosa-Caravelas estuarine complex, southern Bahia, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, *44*(1), 13–21. <https://doi.org/10.5327/Z2317-4889201400010003>
- 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: Biogeosciences*, 117(G3).  
<https://doi.org/10.1029/2011JG001928>
- Spencer, R. G. M., Hernes, P. J., Dinga, B., Wabakanghanzi, J. N., Drake, T. W., & Six, J. (2016). Origins, seasonality, and fluxes of organic matter in the Congo River. *Global Biogeochemical Cycles*, 30(7), 1105–1121.  
<https://doi.org/10.1002/2016GB005427>
- Spencer, R. G. M., Kellerman, A. M., Podgorski, D. C., Macedo, M. N., Jankowski, K., Nunes, D., & Neill, C. (2019). Identifying the Molecular Signatures of Agricultural Expansion in Amazonian Headwater Streams. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 124(6), 1637–1650.  
<https://doi.org/10.1029/2018JG004910>
- Stedmon, C. A., & Markager, S. (2001). The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter. *Limnology and Oceanography*, 46(8), 2087–2093. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.8.2087>
- Stedmon, C. A., & Markager, S. (2003). Behaviour of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5), 973–979. [https://doi.org/10.1016/S0272-7714\(03\)00003-9](https://doi.org/10.1016/S0272-7714(03)00003-9)
- Sulzberger, B., Austin, A. T., Cory, R. M., Zepp, R. G., & Paul, N. D. (2019). Solar UV radiation in a changing world: Roles of cryosphere—Land—Water—Atmosphere interfaces in global biogeochemical cycles. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(3), 747–774. <https://doi.org/10.1039/c8pp90063a>
- The jamovi project (2024). jamovi (Version 2.5) [Computer Software]. Retrieved from <https://www.jamovi.org>
- Tranvik, L. J., Cole, J. J., & Prairie, Y. T. (2018). The study of carbon in inland waters—From isolated ecosystems to players in the global carbon cycle. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3), 41–48.  
<https://doi.org/10.1002/lol2.10068>
- van Vliet, M. T. H., Franssen, W. H. P., Yearsley, J. R., Ludwig, F., Haddeland, I., Lettenmaier, D. P., & Kabat, P. (2013). Global river discharge and water temperature under climate change. *Global Environmental Change*, 23(2), 450–464. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2012.11.002>

- Vidal, L. O., Lambert, T., Cotovicz Jr., L. C., Bernardes, M. C., Sobrinho, R., Thompson, F., Garcia, G. D., Knoppers, B. A., Gatts, P. V., Régis, C. R., Abril, G., & Rezende, C. E. (2023). Seasonal and diel modulation of DOM in a mangrove-dominated estuary. *Science of The Total Environment*, *857*, 159045. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159045>
- WETZEL, R. G. (2001). 23—DETRITUS: ORGANIC CARBON CYCLING AND ECOSYSTEM METABOLISM. Em R. G. WETZEL (Org.), *Limnology (Third Edition)* (p. 731–783). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057439-4.50027-7>
- Wheater, H. S., & Gober, P. (2015). Water security and the science agenda. *Water Resources Research*, *51*(7), 5406–5424. <https://doi.org/10.1002/2015WR016892>
- Wilby, R. L. (2019). A global hydrology research agenda fit for the 2030s. *Hydrology Research*, *50*(6), 1464–1480. <https://doi.org/10.2166/nh.2019.100>
- WMO. (2023). *State of the Climate in Latin America and the Caribbean 2022* (p. 15–39). World Meteorological Organization (WMO).
- Wohl, E., Hall Jr., R. O., Lininger, K. B., Sutfin, N. A., & Walters, D. M. (2017). Carbon dynamics of river corridors and the effects of human alterations. *Ecological Monographs*, *87*(3), 379–409. <https://doi.org/10.1002/ecm.1261>
- Xiao, H., Mao, C., Wang, S., Jia, Z., & Rao, W. (2023). Seasonal variation and provenance of organic matter in the surface sediments of the three gorges reservoir: Stable isotope analysis and implications for agricultural management. *Science of The Total Environment*, *870*, 161886. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161886>
- Yang, L., Cheng, Q., Zhuang, W.-E., Wang, H., & Chen, W. (2019). Seasonal changes in the chemical composition and reactivity of dissolved organic matter at the land-ocean interface of a subtropical river. *Environmental Science and Pollution Research International*, *26*(24), 24595–24608. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05700-2>
- Yates, C. A., Johnes, P. J., Brailsford, F. L., Evans, C. D., Evershed, R. P., Glanville, H. C., Jones, D. L., Lloyd, C. E. M., Marshall, M. R., & Owen, A. T. (2022). Determining patterns in the composition of dissolved organic matter in fresh waters according to land use and management. *Biogeochemistry*, *164*(1), 143–162. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-00964-2>



- Yates, C. A., Johnes, P. J., & Spencer, R. G. M. (2016). Assessing the drivers of dissolved organic matter export from two contrasting lowland catchments, U.K. *Science of The Total Environment*, 569–570, 1330–1340. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.211>
- Zhang, R., Wan, N., Yang, Y., & Ran, Y. (2023). Long-term changes of phytoplankton productivity in freshwater ecosystems of the Pearl River Delta as recorded by organic geochemical proxies in sediment cores. *Applied Geochemistry*, 159, 105850. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105850>
- Zhang, S., Lu, X. X., Sun, H., Han, J., & Higgitt, D. L. (2009). Geochemical characteristics and fluxes of organic carbon in a human-disturbed mountainous river (the Luodingjiang River) of the Zhujiang (Pearl River), China. *The Science of the Total Environment*, 407(2), 815–825. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.022>
- Zhang, Y., Zhou, L., Zhou, Y., Zhang, L., Yao, X., Shi, K., Jeppesen, E., Yu, Q., & Zhu, W. (2021). Chromophoric dissolved organic matter in inland waters: Present knowledge and future challenges. *Science of The Total Environment*, 759, 143550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143550>
- Zhou, Y., Yao, X., Zhou, L., Zhao, Z., Wang, X., Jang, K.-S., Tian, W., Zhang, Y., Podgorski, D. C., Spencer, R. G. M., Kothawala, D. N., Jeppesen, E., & Wu, F. (2021). How hydrology and anthropogenic activity influence the molecular composition and export of dissolved organic matter: Observations along a large river continuum. *Limnology and Oceanography*, 66(5), 1730–1742. <https://doi.org/10.1002/lno.11716>
- Zhou, Y., Zhou, L., Zhang, Y., Zhu, G., Qin, B., Jang, K.-S., Spencer, R. G. M., Kothawala, D. N., Jeppesen, E., Brookes, J. D., & Wu, F. (2022). Unraveling the Role of Anthropogenic and Natural Drivers in Shaping the Molecular Composition and Biolability of Dissolved Organic Matter in Non-pristine Lakes. *Environmental Science & Technology*, 56(7), 4655–4664. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08003>

## **Material Suplementar**

Matrizes de correlação com todas as variáveis analisadas para os períodos de cheia e seca. Link para acesso as matrizes:

<https://docs.google.com/spreadsheets/d/1usBg6JcI4lv4rbOdnmleV5IXqIWIdtWo/edit?usp=sharing&oid=109343772103615528560&rtpof=true&sd=true>