

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA BIOLÓGICA**

**ABSORÇÃO E ATENUAÇÃO DA LUZ NA
QUEBRA DA PLATAFORMA ARGENTINA,
COM ÊNFASE NA ABSORÇÃO PELO
FITOPLÂNCTON.**

AMÁBILE FERREIRA

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Oceanografia
Biológica da Fundação Universidade
Federal do Rio Grande, como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE.

Orientadora: Dra. Virgínia Maria Tavano Garcia

**RIO GRANDE
maio/2008**

ÍNDICE

Resumo	1
<i>Abstract</i>	3
1. Introdução.....	5
1.1. Propriedades óticas e sua relação com os constituintes.....	5
1.2. Classificação ótica das águas marinhas.....	10
1.3. Absorção da luz pelo fitoplâncton.....	12
1.4. Florações em ambientes oceânicos.....	16
1.5. Região de estudo.....	18
2. Objetivos.....	24
3. Material e Métodos.....	25
3.1. Amostragem.....	25
3.2. Coleta e análise dos dados.....	25
3.2.1. Medidas do coeficiente de atenuação em 660 nm.....	25
3.2.2. Coleta das amostras.....	26
3.3. Análises das amostras em laboratório.....	28
3.3.1. Concentração de clorofila-a.....	28
3.3.2. Medidas de absorção da luz pelo material orgânico dissolvido colorido (<i>cdom</i>).....	29
3.3.3. Medidas de absorção da luz pelo material particulado total.....	30
3.3.3.1. Parametrização do espectro de absorção da luz pelo fitoplâncton.....	30
3.3.3.2. Parametrização da luz pelo material não-algal (detritos e <i>cdom</i>)	31
4. Resultados.....	35
4.1. Concentração de clorofila-a total.....	35
4.2. Clorofila-a fracionada em classes de tamanho.....	35
4.3. Coeficientes de absorção dos diferentes componentes óticos.....	37
4.4. Comportamento espectral dos componentes óticos não-algais.....	42
4.5. Relação entre a absorção dos diferentes componentes óticos e a concentração de clorofila-a.....	44
4.5.1. Relação entre a absorção do material particulado e a concentração de clorofila-a.....	44

4.5.2. Relação entre a absorção do material orgânico dissolvido colorido (<i>cdom</i>) e a concentração de clorofila-a.....	46
4.6. Espectros de absorção do fitoplâncton.....	46
4.6.1. Espectros absolutos de absorção do fitoplâncton.....	48
4.6.2. Espectros normalizados de absorção do fitoplâncton.....	49
4.6.3. Efeito do tamanho celular dominante sobre o comportamento espectral de absorção do fitoplâncton.....	51
4.6.4. Estimativa de um fator de tamanho (S_f) para os espectros de absorção do fitoplâncton.....	54
4.7. Relação entre o coeficiente de atenuação, $c_{part}(660)$, e a concentração de clorofila-a.....	55
5. Discussão.....	57
5.1. Concentração de clorofila-a total e fracionada.....	57
5.2. Absorção da luz pelos componentes óticos.....	60
5.3. Coeficiente de atenuação, $c_{part}(660)$	95
6. Considerações finais e Conclusões.....	97
7. Referências bibliográficas.....	100
8. Tabelas.....	129
9. Figuras.....	131

RESUMO

Imagens de satélite e recentes dados *in-situ* têm identificado florações massivas do fitoplâncton, durante primavera e verão, ao longo da quebra de plataforma da Argentina, que tem sido reconhecida como área importante de absorção do CO₂ atmosférico. No presente trabalho, foram caracterizadas as magnitudes dos coeficientes de absorção da luz pelo material particulado total (fitoplâncton e detritos) e pelo material orgânico dissolvido colorido (*cdom*) por espectrofotometria, bem como seus comportamentos espectrais, em situações de primavera e verão tardio no talude argentino. Na primavera, o componente ótico dominante na absorção da luz foi o fitoplâncton (60 a 85%), e o *cdom* apresentou variável e importante contribuição no verão (10 a 90%). Em ambos os períodos, houve a falta de correlação entre a biomassa do fitoplâncton (concentração de clorofila-a, ou [cla-a]) e a absorção dos detritos e do *cdom*. Diferença importante no comportamento espectral do material não-algal entre os períodos foi constatada apenas para o *cdom* (S_{cdom}), com médias de 0,012 (primavera) e 0,015 nm⁻¹ (verão). Nossos valores de absorção do fitoplâncton apresentaram desvios em relação a estudos anteriores, bem como entre os períodos. Na primavera, apesar da dominância do microplâncton, foram verificados altos coeficientes específicos de absorção do fitoplâncton e grande dispersão ($a^*_{\text{fito}}(440) = 0,04 \pm 0,03 \text{ m}^2.\text{mg [cla-a]}^{-1}$), que puderam ser atribuídos à importância de pigmentos acessórios foto-protetores. No verão, os desvios sobre tendências gerais, com valores de $a^*_{\text{fito}}(440)$ ainda maiores ($0,09 \pm 0,02 \text{ m}^2.\text{mg [cla-a]}^{-1}$), resultaram da dominância de menor tamanho celular relativo, como também por pigmentos acessórios. Estes resultados reforçam a dificuldade em derivar relações robustas entre a concentração de clorofila-a e os coeficientes de absorção do fitoplâncton. Foi demonstrada a utilidade de um parâmetro derivado a partir

dos espectros de absorção (S_f), independentemente da concentração do pigmento, em descrever a estrutura de tamanho das populações do fitoplâncton, cujo valor médio foi de 0,41 na primavera e de 0,72 no verão. Nossos resultados indicam a necessidade de parametrizações específicas para a região e, também, de uma abordagem sazonal, para aplicação de modelos que estimem as propriedades óticas inerentes, a partir de assinaturas de reflectância. Boas relações derivadas entre a biomassa do fitoplâncton ($[cla-a]$) e o coeficiente de atenuação em 660 nm indicaram que a $[cla-a]$ é um bom descritor de partículas na região.

Palavras-chave: coeficiente de absorção; floração de fitoplâncton; *cdom*; detritos; coeficiente de atenuação; quebra da plataforma Argentina.

ABSTRACT

Satellite images studies and recent *in-situ* sampling have identified massive phytoplankton blooms, during spring and summer, along the Patagonia shelf-break, an area recognized as important ocean sink of atmospheric carbon. In the present work, the magnitudes of light absorption by total particulate (phytoplankton and detritus) and colored dissolved organic matter (cdom) have been determined by spectrophotometry. The spectral characteristics of these components have been studied for spring and late summer periods, with emphasis on the spectral variability of phytoplankton absorption. In spring, phytoplankton absorption was the dominant optical component of light absorption (60 to 85%), and cdom showed variable and important contributions in summer (10 to 90%). In addition, there was lack of correlation between phytoplankton biomass (chlorophyll-a concentration or [chl-a]) and the non-algal compartment in both periods. An important distinction was found between both periods with respect to the cdom spectral shape parameter (S_{cdom}), with means of 0,012 (spring) and 0,015 nm^{-1} (summer). Our phytoplankton absorption values showed deviations from mean parameterizations in previous studies, as well as between both study periods. In spring, despite the microplankton dominance, high specific absorption values and large dispersion were found ($a^*_{\text{phyto}}(440) = 0,04 \pm 0,03 \text{ m}^2.\text{mg} [\text{chl-a}]^{-1}$), which were attributed to the relative importance of photo-protector accessory pigments. In summer, deviations from general trends, with values of $a^*_{\text{phyto}}(440)$ even higher ($0,09 \pm 0,02 \text{ m}^2.\text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$) were due to the dominance of small cell sizes and also to accessory pigments. These results highlight the difficulty in deriving robust relationships between chlorophyll concentration and phytoplankton absorption coefficients. In this work, the validity of a size parameter, derived from the absorption spectra (S_f) has been

demonstrated and was shown to describe well the size structure of phytoplankton populations, independently of pigment concentration, with mean values of 0,41 and 0,72 in spring and summer, respectively. Our results emphasize the need for specific parameterization for the study region, as well as a seasonal sampling approach in order to model the inherent optical properties, from water reflectance signatures. Good relationships derived between phytoplankton biomass ([chl-a]) and the beam attenuation coefficient (at 660nm) indicated that [chl-a] is a good descriptor of particles in the study region.

Keywords: absorption coefficient, phytoplankton bloom, cdom, detritus, beam attenuation, Patagonian shelf-break.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Propriedades óticas e sua relação com os constituintes

Segundo Preisendorfer (1961), as propriedades óticas dos oceanos podem ser divididas em *propriedades inerentes* (*IOPs – Inherent Optical Properties* - coeficiente de absorção, coeficiente de espalhamento e função de espalhamento), pois suas magnitudes dependem apenas dos componentes do meio, e em *propriedades aparentes* (*AOPs – Aparent Optical Properties* - radiância, irradiância, coeficiente de atenuação difusa), que dependem ainda da distribuição geométrica do campo da luz radiante interagindo com as propriedades inerentes. Enquanto as propriedades óticas inerentes determinam qualitativa e quantitativamente a radiância emergente de água do mar, a modificação desta propriedade aparente apresenta o potencial de determinação direta e indireta dos constituintes óticos (IOCCG, 2006).

Recentes avanços na tecnologia de sensores óticos têm permitido o estudo dos processos biogeoquímicos em ambientes aquáticos em escalas temporais e espaciais, não antes possíveis. Esses sensores são capazes de amostrar em frequências correspondentes às das escalas de variáveis físicas (ex: temperatura) e podem ser usados em uma variedade de plataformas de observações oceânicas (fundeios, bóias de deriva) e satelitais. Medidas *in situ* das propriedades inerentes como absorção, espalhamento, atenuação e fluorescência revelam informação da presença, concentração e composição das partículas e do material dissolvido nos oceanos. Variáveis como carbono orgânico, clorofila-a, material orgânico dissolvido e material em suspensão total, entre outros, podem ser agora rotineiramente estimados a partir de *IOPs* (ex: Twardowski *et al.*,

2005). Contudo, a obtenção dos constituintes a partir de medidas *in situ* de *IOPs* é dificultada, visto que os sistemas aquáticos são misturas complexas de materiais dissolvidos e particulados, cada qual com características de absorção específica, espalhamento e fluorescência. Medidas *in situ* das propriedades óticas inerentes provêm valores da soma de diferentes propriedades dos componentes individuais. A interpretação dos dados óticos, obtidos em campo ou através do sensoriamento remoto, e sua aplicação para estudos dos processos biogeoquímicos requerem, assim, um entendimento das relações entre os diferentes constituintes, suas características óticas e suas contribuições sobre as propriedades óticas (Gould e Arnone, 1997; Barnard *et al.*, 1999; Bissett *et al.*, 2001; Coble *et al.*, 2004)

Para a interpretação de valores de reflectância espectral medidos *in situ* ou por satélite ('cor do oceano') e suas aplicações em estudos biológicos e biogeoquímicos, Morel e Gordon (1980) descreveram três formas de análise: empírica, que se baseia apenas em relações estatísticas entre medidas de reflectância ou radiância e medidas *in situ* de concentração dos constituintes coincidentes (ex. clorofila-a); semi-empírica (ou semi-analítica), na qual modelos físicos dos processos óticos são introduzidos, conjuntamente com parâmetros óticos conhecidos ou determinados; e analítica, em que modelos teóricos são descritos para extrair os coeficientes relativos às propriedades inerentes.

Os modelos (ou algoritmos) empíricos têm sido extensivamente utilizados no processamento de rotina de imagens de clorofila-a de sensores como o *SeaWiFS* (*Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor*) e *MODIS* (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*), a partir de relações entre bandas de reflectância e a [cla-a] (R_{rs} , *Remote Sensing Reflectance*) (ex: O'Reilly *et al.*, 1998). Parcialmente, isso é justificado

pelo papel central dos valores de concentração de clorofila-a (aqui referida como [cla-a]), como índices de descrição do tipo de água, em algoritmos convencionais de produtividade primária. Além disso, deve-se também pela facilidade de obtenção destas medidas, rotineiramente, desde os primeiros tempos dos estudos óticos nos oceanos. Apenas recentemente, com o desenvolvimento de instrumentações *in situ*, tornou-se possível a medição das propriedades inerentes e, conseqüentemente, desenvolver novas técnicas de inversão (determinação de variáveis a partir de espectros de reflectância) já que, essencialmente, a radiância dos oceanos é determinada pelas propriedades inerentes, e a [cla-a] é apenas um dos componentes óticos que determinam as mesmas.

Além do fitoplâncton, a presença de diferentes concentrações e tipos de substâncias dissolvidas e partículas não-algais podem causar variações nas propriedades óticas dos oceanos, limitando a acurácia de modelos empíricos (Gordon e Morel, 1983). Os modelos semi-analíticos relacionam os valores de R_{rs} com os diversos constituintes que controlam a absorção e o espalhamento da luz. Na última década, progresso significativo foi atingido com o desenvolvimento de algoritmos aplicados ao sensoriamento remoto para estimativa das propriedades óticas inerentes (ex. Roesler e Perry, 1995; Carder *et al.*, 1999; Ciotti *et al.*, 1999; Maritorena *et al.*, 2002; Roesler e Boss, 2003; Carder *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2005). Para tal derivação, torna-se necessária a parametrização de valores de absorção e espalhamento dos constituintes óticos, que se relacionam com os valores de reflectância obtidos pelos sensores remotos ou *in situ*, $R_{rs}(\lambda)$, da forma simplificada derivada da Teoria de Transferência Radiativa (Gordon e Morel, 1983):

$$R_{rs}(\lambda) = E_u(\lambda)/E_d(\lambda) \sim f b_b(\lambda) / a(\lambda) + b_b(\lambda), \quad (1)$$

onde $E_u(\lambda)$ é a irradiância emergente da água, $E_d(\lambda)$ é a irradiância descendente, 'f' é o fator de proporcionalidade que depende da distribuição da radiação e da função de espalhamento da água e das partículas, $b_b(\lambda)$ é o coeficiente de retro-espalhamento (que representa a fração retro-espalhada do coeficiente de espalhamento $[b(\lambda)]$) e $a(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, sendo todos os valores dependentes do comprimento de onda (λ). Assim, a reflectância é diretamente proporcional ao coeficiente de retro-espalhamento e inversamente correlacionada com o coeficiente de absorção. Os coeficientes de absorção são subdivididos pelos componentes óticos aditivos (Roesler *et al.*, 1989):

$$a(\lambda) = a_{ag}(\lambda) + a_{fito}(\lambda) + a_{det}(\lambda) + a_{cdom}(\lambda), \quad (2)$$

onde 'ag' representa a água, 'fito' o fitoplâncton, 'det' os detritos, 'cdom' o material orgânico dissolvido colorido (*Colored Dissolved Organic Matter*, *cdom*). Os coeficientes de retro-espalhamento são subdivididos da forma:

$$b_b(\lambda) = b_{bag}(\lambda) + b_{bpart}(\lambda), \quad (3)$$

onde 'part' representa as partículas (fitoplâncton e detritos), enquanto o espalhamento devido ao *cdom* é desprezível (Mobley, 1994).

Assim, estes modelos apresentam o potencial de melhoria das estimativas de concentração de clorofila-a, bem como de derivação das propriedades óticas inerentes dos demais componentes óticos. A relação entre estes e o comprimento de onda são determinados ou modelados (Gordon e Morel 1983, Morel e Maritorena, 2001). A absorção pelo fitoplâncton é geralmente parametrizada da forma (ex: Bricaud *et al.* 1995):

$$a_{fito}(\lambda) = [cla-a] a^*_{fito}(\lambda), \quad (4)$$

onde $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ representa o coeficiente específico de absorção do fitoplâncton (i.e., normalizado por unidade de clorofila-a). Os espectros de absorção dos detritos e do cdm são tipicamente descritos pela função exponencial na forma (Bricaud *et al.*, 1981):

$$a_{\text{det ou cdm}}(\lambda) = a_{\text{det ou cdm}}(\lambda_r) e^{(-S_{\text{det ou cdm}}(\lambda - \lambda_r))}, \quad (5)$$

onde λ_r é um comprimento de onda de referência, e a inclinação da curva (S) é variável. Pela semelhança do comportamento espectral dos detritos e do cdm , os métodos de inversão para quantificar os espectros não podem diferenciar entre os sinais do compartimento não-algal particulado e dissolvido (Carder *et al.*, 1991; porém ver Johannesen *et al.*, 2003; Fichot e Miller, 2004). Assim, para modelagem, o coeficiente de absorção de ambos os constituintes são parametrizados da forma:

$$a_{\text{cdm}}(\lambda) = a_{\text{cdm}}(\lambda_r) e^{(-S_{\text{cdm}}(\lambda - \lambda_r))}, \quad (6)$$

onde ‘ cdm ’ define o material não-algal (*Colored Detrital Matter*).

Por fim, o coeficiente de retro-espalhamento é parametrizado da forma:

$$b_{\text{bpart}} = b_{\text{bpart}}(\lambda_r) (\lambda / \lambda_r)^{-\gamma}, \quad (7)$$

onde γ representa a dependência espectral de b_{bpart} , que é dependente da composição e do tamanho das partículas (ver Boss *et al.*, 2004).

Assim, cada componente é expresso em termos de parâmetros que descrevem o comportamento espectral (i.e., $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$, S_{cdm} e γ), introduzidos fixos no modelo, e as magnitudes ($[cla-a]$, $a_{\text{cdm}}(\lambda_r)$, $b_{\text{bpart}}(\lambda_r)$) desconhecidas são, então, estimadas pelo mesmo.

Idealmente, a variabilidade regional e sazonal das propriedades óticas deve ser incluída em um modelo. A parametrização local é, então, baseada em observações obtidas *in situ* dos comportamentos espectrais (a^*_{fito} , S_{cdm} e γ), que são selecionados para refletir a variabilidade regional e, dentro desta, sazonal (ex: Magnuson *et al.*, 2004).

1.2. Classificação ótica das águas marinhas

Morel e Prieur (1977) classificaram as águas oceânicas de acordo com as proporções relativas dos constituintes óticos. Nas regiões onde o fitoplâncton tem papel dominante na determinação das propriedades ópticas, as águas são chamadas de Caso I, enquanto que as águas onde o material inorgânico suspenso é o componente principal no controle do comportamento da luz são denominadas como de Caso II. Essas últimas incluem, ainda, massas de água onde o detrito, o material dissolvido, ou os dois, não se correlacionam com a concentração de clorofila (Bricaud *et al.*, 1981, Bricaud *et al.*, 1998). Esta definição, baseada em um critério biogeoquímico, resulta em consequências sobre a bio-ótica, como evidenciado recentemente por Morel *et al.*, (2007). Os autores examinaram a variabilidade natural em torno das relações estatísticas médias ao comparar as propriedades óticas aparentes (atenuação espectral da irradiância descendente e reflectância) como uma função da concentração de clorofila-a em dois casos extremos de águas do Caso I. Os desvios sistemáticos em torno das equações médias resultaram principalmente das diferenças na concentração do material particulado não-algal e no material orgânico dissolvido colorido, para um dado teor de clorofila, consideravelmente acentuadas no domínio U.V. do espectro.

Mobley *et al.*, (2004) revisaram o esquema de classificação introduzido por Morel e Prieur (1977) e indicaram que, embora este tenha sido útil no passado, sugeriram que novos estudos enfoquem a modelagem dos corpos de água de acordo com todos os constituintes óticos.

Lee e Hu (2006) desenvolveram um critério geográfico e quantitativo de águas de caso I para aplicações no sensoriamento remoto, a partir de dados do sensor

SeaWiFS. O critério permite que tais tipos de água apresentem variações de duas ordens de grandeza da absorção e do espalhamento dos componentes não-algais em torno dos valores exatos do caso I e, pelo mesmo, esse tipo de água ocupa 60% da superfície oceânica global. Siegel *et al.* (2002) apresentaram uma análise global da distribuição do material não-algal (*cdm*) diagnosticada pela aplicação de modelo semi-analítico (Garver e Siegel, 1997; Maritorena *et al.* 2002) em dados derivados pelo sensor *SeaWiFS*. Segundo os autores, a distribuição deste material parece ser regulada por uma combinação de processos oceanográficos biológicos, fotoquímicos e físicos, todos com ação em uma escala local e que, cerca de 50% da absorção da luz na faixa azul espectral é controlada pelo mesmo. Porém, diferenças significativas na concentração e contribuição dos diferentes constituintes óticos sobre essa absorção existiriam entre os principais oceanos, bem como em escalas temporais. Pelo *cdm* ser uma combinação de formas distintas do carbono oceânico (particulado e dissolvido), a interpretação desta derivação deve levar em consideração a contribuição relativa de cada compartimento. Assim, é importante conhecer os principais componentes óticos e causas de suas variações em um ambiente, antes que modelos possam ser rotineiramente aplicados.

A contribuição dos outros componentes óticos sobre a atenuação da luz nos oceanos, além do fitoplâncton, explica, parcialmente, a considerável variabilidade nas parametrizações das águas de Caso I, constatada por diversos estudos (Gordon *et al.*, 1983, Bricaud *et al.*, 1995; Bricaud *et al.*, 1998; Loisel e Morel, 1998; Morel e Maritorena, 2001). Apesar do fato, para o propósito das estimativas da concentração de clorofila por meio da modelagem por sensoriamento remoto, estas relações derivadas a partir da $[cla-a]$ são necessárias (IOCCG, 2006). Além disso, gradientes de

concentração da clorofila apresentam mudanças na composição das comunidades, que podem se refletir nas características óticas.

1.3. Absorção da luz pelo fitoplâncton

A absorção da luz pelo fitoplâncton geralmente é um dos principais fatores que contribuem para as variações nas propriedades óticas dos oceanos e, portanto, o que pode ser utilizado para distinguir as comunidades fitoplanctônicas, com exceção daquelas com alto sinal de retro-espalhamento, associadas com florações de cocolitoforídeos (Balch *et al.*, 1989; Gordon *et al.*, 2001) e *Trichodesmium* (Subramaniam *et al.*, 1999). As propriedades da absorção espectral do fitoplâncton são parte integrante de uma variedade de algoritmos bio-óticos para estimar a biomassa algal e de outros constituintes (Roesler and Perry, 1995; Garver e Siegel, 1997; Bricaud *et al.*, 1998; He *et al.*, 2000; Sathyendranath *et al.*, 2001) e para modelar a produção primária (Sosik, 1996; Bouman *et al.*, 2000).

Uma tendência comum em um dado gradiente trófico é o aumento do tamanho celular do fitoplâncton conforme a concentração de clorofila-a aumenta e, a princípio, resulta em um maior grau do efeito ‘pacote’ (Duysens, 1956; Morel e Bricaud, 1981). Este se refere ao decréscimo na absorção dos pigmentos nas células, comparado com a absorção potencial para a mesma concentração pigmentar, em solução. Um aumento do efeito ‘pacote’ ocorre tanto com o aumento do tamanho celular, quanto com o aumento da concentração interna dos pigmentos, frequentemente causado por respostas foto-adaptativas (Morel e Bricaud 1981; Kirk, 1994). Outra tendência é um decréscimo na contribuição relativa dos pigmentos acessórios, em relação à clorofila-a (Stuart *et al.*,

1998; Ciotti *et al.*, 1999). Por outro lado, o aumento da biomassa também corresponde a mudanças nos grupos taxonômicos, com pigmentos acessórios distintos que podem ser usados para discriminá-los (Bidigare *et al.*, 1988; Hoepffner e Sathyendranath, 1991, 1993). Geralmente, é admitido que o tamanho celular médio aumenta de áreas oligotróficas para eutróficas (ex., Malone, 1980; Yentsch e Phinney, 1989; Chisholm, 1992), enquanto a razão entre pigmentos não-fotossintéticos e clorofila-a tende a diminuir (Bricaud *et al.*, 1995; Sakshaug *et al.*, 1997; Ciotti *et al.*, 1999). Assim, os coeficientes específicos de absorção (ou seja, absorção normalizada por clorofila-a), variam, essencialmente, devido a mudanças na composição dos pigmentos e ao efeito ‘pacote’.

A parametrização dos coeficientes de absorção do material particulado, mesmo para águas de Caso I, é dificultada devido à variabilidade significativa ocorre em torno de tendências gerais. Isto é o caso quando a composição dos pigmentos e/ou o efeito ‘pacote’ diferem do que é esperado, em média, para dada concentração de clorofila-a. Também é o caso quando os componentes da Equação 2 não covariam e como visto, propõe-se que o compartimento algal e não-algal (detritos + c_{dom}) devam ser considerados como dois componentes independentes nestas águas. Apesar da variabilidade em torno de tendências gerais, a parametrização dos coeficientes de absorção permite a interpretação das variações das propriedades inerentes (ex: Claustre *et al.*, 2000) e a inversão de modelos de reflectância (Equação 1) e de outras propriedades aparentes (ex: Roesler e Perry, 1995), especialmente quando variações espectrais são consideradas.

Por estas razões, os coeficientes de absorção espectral do fitoplâncton ($a_{fito}(\lambda)$) e suas variações em diferentes escalas temporais e regionais têm sido amplamente

quantificados em diversas regiões oceânicas (Bricaud *et al.*, 1995, 1998, 2004; Ciotti *et al.*, 2002; Lohrenz *et al.*, 2003; Babin *et al.*, 2003, e suas referências). Apesar das variações verificadas, os coeficientes específicos de absorção do fitoplâncton apresentam a tendência geral de relação inversa com a concentração de clorofila-a, e parametrizações têm sido propostas, tanto para determinados comprimentos de onda (e.x., Prieur e Sathyendranath, 1981; Carder *et al.*, 1991; Cleveland, 1995; Ciotti *et al.*, 1999; Sathyendranath *et al.*, 2001), como para todo o espectro do visível (Bricaud *et al.*, 1995, 1998; Lee *et al.*, 1998). As relações estatísticas observadas entre $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ e a concentração de clorofila-a indicam a existência de covariações entre a concentração do principal pigmento, as proporções dos pigmentos acessórios relativas à [cla-a] e o tamanho médio celular das populações algais. Bricaud *et al.* (1995, 1998) analisaram a variabilidade de $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ usando um extenso banco de dados de várias regiões oceânicas, com intervalo abrangente de concentração de clorofila-a (0,02 - 25 mg m⁻³) e propuseram uma parametrização global da relação não-linear entre essa concentração e a absorção. Bricaud *et al.* (2004) analisaram a variabilidade natural a partir de uma base de dados de HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) de várias regiões oceânicas, independente da utilizada em Bricaud *et al.* (1995, 1998) e observaram desvios geográficos e também sazonais, em algumas áreas. Chazottes *et al.* (2007) processaram os dados dos cruzeiros dos estudos anteriores de Bricaud *et al.* (1995; 1998), através de uma metodologia de rede neural, com o objetivo de estabelecer outras relações empíricas entre a absorção pelo fitoplâncton e a concentração de pigmentos. Estas relações se mostraram melhores do que as globais estabelecidas anteriormente, com uma maior capacidade de extrair informações regionais e sazonais.

O tamanho celular tem sido reconhecido como a principal causa da variabilidade espectral da absorção da luz pelo fitoplâncton (Sathyendranath *et al.*, 1987; Ciotti *et al.*, 1999; Ciotti *et al.*, 2002; Lohrenz *et al.*, 2003, Bricaud *et al.*, 2004). O efeito ‘pacote’, fortemente ligado ao tamanho das células, tem se mostrado importante nas relações quantitativas entre a concentração de clorofila-a e a absorção da luz (Stuart *et al.*, 1998; Carder *et al.*, 1999; Ciotti *et al.*, 2002) ou nas razões entre radiâncias (Carder *et al.*, 1991) e atenuação da luz (Mitchell e Holm-Hansen, 1991; Ciotti *et al.*, 1999). Trees *et al.* (2000), comparando uma grande base de dados de concentração de pigmentos, concluíram que os fatores mais importantes para explicar sua variação nos oceanos eram o tamanho das células e os ajustes fisiológicos destas às condições de luz. Segundo Staehr *et al.*, (2002), a fotoaclimatação (i.e., mudanças na composição ou concentração de pigmentos e no efeito ‘pacote’), de acordo com as condições de crescimento (luz, temperatura e disponibilidade de nutriente), é menos importante que as diferenças na composição das comunidades (tamanho celular dominante e composição pigmentar) para as variações em a^*_{fito} . Ciotti *et al.* (2002) mostraram que, em superfície, cerca de 80% da variabilidade observada no comportamento espectral da absorção da luz pelo fitoplâncton, independentemente do grupo taxonômico, podia ser explicada unicamente pelo tamanho celular do grupo dominante na comunidade. Os autores sugeriram um método simples para a parametrização de absorção da luz pelo fitoplâncton, independente da concentração de clorofila-a, com dois parâmetros de importância ecológica: a magnitude da absorção de luz no espectro da luz visível e um “fator de tamanho” (S_f) que indica o tamanho dominante dos organismos presentes. Assim, modelos mais recentes têm incorporado informações sobre a estrutura de tamanho das comunidades fitoplanctônicas (ex: Uitz *et al.*, 2006; Bricaud *et al.*, 2007).

Embora menor que o referente ao efeito ‘pacote’, as variações na composição pigmentar têm mostrado impacto substancial nas variações sobre a absorção (Lohrenz *et al.*, 2003) e diferentes métodos têm sido aplicados para a decomposição dos espectros de absorção nas contribuições dos diferentes grupos de pigmentos, tanto a partir de medidas *in situ* quando de observações por satélite (Hoepffner e Sathyendranath, 1991,1993; Babin *et al.*, 1996; Allali *et al.*, 1997; Lohrenz *et al.*, 2003). De qualquer forma, as mudanças no tamanho celular e na composição de pigmentos, que causam as variações nos coeficientes específicos de absorção, normalizados pela concentração de clorofila, tendem a covariar de maneira previsível (Ciotti *et al.*, 1999, 2002; Trees *et al.*, 2000).

1.4. Florações em ambientes oceânicos

Como visto, medidas bio-óticas e o desenvolvimento de algoritmos regionais são importantes ferramentas para elucidar os processos em áreas ecologicamente relevantes, como as regiões de altas concentrações de biomassa fitoplanctônica (ou alta [cla-a]). Estas áreas são geralmente encontradas em águas oticamente complexas (Caso II). Zonas de florações em oceano aberto ou de ressurgências costeiras, sem aportes terrestres, são exemplos típicos de águas de Caso I com altas concentrações de clorofila, as quais são menos documentadas que as de baixos ou moderados valores de biomassa fitoplanctônica. Águas oligotróficas e mesotróficas ocupam áreas mais extensas que as eutróficas e, parcialmente por esta razão, têm sido bastante estudadas. Além disso, as regiões oceânicas, por constituírem a maior área do oceano global, são mais importantes para estimar globalmente a produção do fitoplâncton (Falkowski, 2002; Carr *et al.*, 2006).

A despeito da grande concentração de dados de áreas oceânicas, durante a ‘Década Internacional de Exploração Oceânica’, 1970-1980, ênfase foi dada em áreas de ressurgência e correntes de contorno leste, mas na época, medidas óticas não eram sistemáticas (ver Morel *et al.*, 2006). Para ilustrar a escassez destas observações, pode ser notado que, na base de dados *SeaBAM* (*SeaWiFS Bio-optical Algorithm Mini-workshop*; O’Reilly *et al.*, 1998), menos de 3% dos dados correspondem a áreas com concentração de clorofila-a acima de 3 mg m^{-3} . Na recente base de dados *NOMAD* (*NASA bio-Optical Marine Algorithm Dataset*, Werdell e Bailey, 2005), 8% das observações foram obtidas em regiões com concentrações do pigmento acima de 5 mg m^{-3} , determinadas por HPLC. Similarmente, no conjunto de dados de Morel e Maritorena (2001), 23 valores de concentração (de 255), excederam 5 mg m^{-3} .

Com menos dados referentes às águas eutróficas de caso I, as relações empíricas derivadas entre as propriedades óticas e a concentração de clorofila em águas típicas de Caso I se tornam menos acuradas e, aparentemente, com erros maiores (O’Reilly *et al.*, 1998) quando aplicadas para estas águas. Além disso, há outras razões para a expectativa de maior variabilidade nestas relações para maiores valores do pigmento. Em florações, espécies oportunistas frequentemente dominam, e tais grupos predominantes podem diferir de outras situações de floração e, conseqüentemente, gerar diferenças nas características óticas. Deve-se considerar que, mesmo que as propriedades óticas de águas de caso I sejam reguladas primariamente pela abundância algal, sobretudo em florações intensas, também dependem da proporção relativa das algas vivas e organismos heterotróficos e, como visto, pelo material detritico originado deste compartimento (particulado e dissolvido). De acordo com o estágio da floração oceânica ou de zonas de ressurgência ou com o tempo de residência da água aflorada na

zona eufótica, estas proporções relativas devem mudar e, dessa forma, modificar as relações entre as propriedades óticas e a concentração de clorofila, usada com um índice único.

Morel *et al.* (2006) realizaram medidas bio-geoquímicas e óticas na área de ressurgência da Corrente da Benguela e concluíram que a variabilidade ótica da comunidade fitoplanctônica, que ocorre em função das espécies dominantes nas situações de florações tem menor magnitude em relação a características óticas gerais. A principal causa de variabilidade nestas regiões originar-se-ia da falta de covariação entre os componentes não-algais (particulado e dissolvido) e o compartimento algal, como já levantado por Gordon e Morel (1983).

Com a relevante importância das regiões eutróficas sobre os ciclos biogeoquímicos globais e com o crescente número de informações disponibilizadas através do sensoriamento remoto, é crescente a necessidade de exploração destas regiões e, particularmente a obtenção de medidas óticas.

1.5. Região de estudo

A região do Oceano Atlântico Sul, compreendida entre 47–57° O, 30–61° S, é dominada por duas correntes que fluem em direções opostas: A Corrente das Malvinas (em direção ao norte), que é um braço da Corrente Circumpolar Antártica e transporta águas subantárticas mais frias e ricas em nutrientes ao longo da margem oeste da bacia Argentina (Peterson e Stramma, 1991; Peterson, 1992) e a Corrente do Brasil (em direção ao sul), que é mais quente, salina e relativamente oligotrófica (Deacon, 1982; Peterson e Stramma, 1991). Na região próxima à quebra da plataforma, existe uma frente

caracterizada pela transição entre as águas da Corrente das Malvinas e as águas costeiras, estendendo-se entre 37 e 50 ° S (Guerrero *et al.*, 1999; Acha *et al.*, 2004).

Poucos estudos foram realizados sobre a distribuição algal na zona de frente do talude argentino (Lutz e Carreto 1991; Carreto *et al.*, 1995). Apesar do número limitado de pontos amostrados, Brandhorst e Castello (1971) identificaram valores máximos de concentração de clorofila (maiores que 5 mg.m⁻³) próximos à quebra de plataforma, a oeste do eixo da Corrente das Malvinas. Os autores sugeriram uma forte relação entre a distribuição de nutrientes e a biomassa fitoplancônica. Durante o inverno, foi observado um decréscimo de valores próximo ao talude, em relação às áreas mais internas, o qual foi atribuído à menor intensidade da radiação solar e uma distribuição vertical homogênea do fitoplâncton, devido à ausência da termoclina.

Mais recentemente, alguns trabalhos com o uso de imagens de satélite, publicaram importantes informações sobre as regiões da plataforma e do talude argentino, embora tenham se focado nas áreas oceânicas. Garcia *et al.* (2004) analisaram o ciclo anual da concentração de clorofila-a na região delimitada por 30-50°S e 30-70°O, utilizando imagens semanais médias (*SeaWiFS*) de cinco anos. Através de análise harmônica das séries temporais, os autores evidenciaram atividades de mesoescala (com períodos de 9 a 12 semanas), associadas com a dinâmica da CBM. Saraceno *et al.* (2005) utilizaram imagens de temperatura superficial e concentração de clorofila-a e identificaram oito regiões biofísicas no Atlântico Sul Ocidental. Particularmente na quebra de plataforma, ondas de maré foram sugeridas como possível mecanismo ocasionando a frequência intra-sazonal observadas na temperatura e na concentração do pigmento, ao passo que as velocidades dos ventos meridionais poderiam explicar, parcialmente, a variabilidade interanual (Saraceno *et al.* 2005). Barré

et al. (2006), através de imagens de temperatura e clorofila-a do sensor *MODIS*, distinguiram duas frentes termais na região da Confluência, sugerindo que uma parte substancial do máximo local de clorofila no fluxo de retorno das Malvinas é de origem continental. Rivas *et al.* (2006) estimaram médias climatológicas mensais e a evolução sazonal da concentração de clorofila superficial na plataforma continental da Patagônia, através dos dados do *SeaWiFS* e verificaram, na região externa, altas concentrações relativas durante a primavera e verão.

Os trabalhos recentes que identificaram, através de imagens de satélite, florações massivas de fitoplâncton ao longo da frente de quebra da plataforma Argentina (Garcia *et al.*, 2004; Saraceno *et al.*, 2005, Rivas *et al.*, 2006, Romero *et al.*, 2006, Signorini *et al.*, 2006), verificaram essas ocorrências entre setembro e março, com forte ciclo anual (Garcia *et al.* 2004). Romero *et al.* (2006) descreveram a variabilidade sazonal e anual das regiões com altas concentrações de clorofila-a da plataforma continental e do talude Argentino e suas relações com as estruturas de termoclina, durante um período de sete anos de dados do sensor *SeaWiFS*. De acordo com a análise, todas as regiões com alta biomassa algal estão associadas a frentes bem definidas e, particularmente na região da quebra de plataforma, a banda com altos valores de biomassa do fitoplâncton seria induzida pela combinação do forte gradiente de pressão criado pela Corrente das Malvinas ao longo do talude, com águas ricas em nutrientes, de origem subantártica, e a estratificação vertical na plataforma externa. De fato, processos de ressurgência na quebra da plataforma foram, recentemente, descritos por modelagem (Matano e Palma, 2007).

Estudos baseados em dados pretéritos do sensor *CZCS* (*Costal Zone Color Scanner*) e em dados recente do *SeaWiFS* sugeriram que a biomassa fitoplanctônica tem

aumentado significativamente nas últimas duas décadas no Oceano Atlântico Sul Ocidental, particularmente na região da quebra da plataforma da Patagônia (Gregg *et al.*, 2005). Isso foi parcialmente confirmado por análises de seis anos de imagens do sensor *SeaWiFS* (Rivas *et al.*, 2006). Contudo, poucas amostragens *in situ* têm sido realizadas concomitantemente com dados de satélite para validar algoritmos aplicados por sensoriamento remoto para a região.

Estudos anteriores com imagens de satélite sugeriram que o grupo de microalgas dominante é o dos cocolitoforídeos (Brown e Jeffrey, 1992). Contudo, séries temporais de imagens mais atuais de concentração de clorofila-a e de calcita (Signorini *et al.*, 2006) evidenciaram a dominância do grupo sobre a assinatura espectral de reflectância na região, somente a partir de dezembro. De fato, um cruzeiro da série PATEX, realizado em janeiro de 2008, que buscou a ocupação de pontos com altas concentrações de calcita evidenciados pelo sensor *MODIS* constatou, *in situ*, a floração de cocolitoforídeos (Garcia, V. M. T., com. pess., 2008). Este grupo apresenta um papel fundamental no ciclo do gás carbônico, entre o oceano e a atmosfera, pois suas células sintetizam carapaças de carbonato de cálcio, a partir dos íons bicarbonato da água (Holligan *et al.*, 1993). A senescência destas florações cíclicas anuais pode resultar em uma sedimentação significativa de carbono (aprisionado, nas carapaças, como CaCO_3), que vai sendo acumulado no fundo oceânico, constituindo uma forma de seqüestro de CO_2 atmosférico (Holligan *et al.*, 1993) dentro do ciclo global do carbono. Por fim, estas células promovem um alto grau de retro-espalhamento da luz, causando erros na aplicação de algoritmos empíricos para estimativa da clorofila-a (Gordon *et al.*, 2001).

Além dos aspectos específicos referentes às florações dos cocolitoforídeos, em períodos determinados, os altos valores de biomassa associados a diatomáceas e

dinoflagelados durante a primavera e verão austrais, bem como de produtividade primária, comparáveis com máximos sazonais de produtividade em correntes de contorno leste (Garcia *et al.*, 2008), evidenciam o papel importante da região com respeito aos ciclos biogeoquímicos. Em estudos anteriores, a plataforma e o talude da Patagônia foram definidos como áreas de intensa absorção de CO₂ atmosférico pelos oceanos, no hemisfério sul devido, em parte, à alta produtividade fitoplanctônica (Takahashi *et al.*, 1997, 2002).

Apesar da clara importância da região, poucos estudos *in situ* têm sido conduzidos com o objetivo de fornecer informações relevantes ao entendimento da área, especificamente na quebra da plataforma. Recentemente, Schloss *et al.* (2007) avaliaram a influência da estrutura da comunidade planctônica sobre a dinâmica do carbono nas águas superficiais da plataforma na região da Patagônia, mas poucos pontos foram ocupados na área oceânica ou do talude. Os autores verificaram relação inversa entre biomassa do fitoplâncton e a diferença entre a pressão parcial do CO₂ na água e na atmosfera, quando as assembléias do fitoplâncton foram dominadas por diatomáceas, não sendo o caso onde pequenos flagelados foram os organismos mais abundantes.

Em função dos antecedentes científicos apontados, e a importância ecológica e biogeoquímica da região, assim como das teleconexões entre regiões subantártica e costeira do Brasil, o Grupo de Oceanografia de Altas Latitudes (GOAL), integrante da Rede I – Antártica, Mudanças Globais, Meio-Ambiente e Teleconexões com o continente Sul-Americano, incluiu em seu *Tema 3 – Variabilidade da biomassa fitoplanctônica no Oceano Austral através das imagens dos sensores remotos da cor do oceano*, o monitoramento das florações de microalgas marinhas na quebra da plataforma Argentina.

Em 2004, foi realizado o primeiro cruzeiro PATEX (Patex I), programa multidisciplinar (PATEX - *PATagonian EXperiment*) de coleta e análise de dados oceanográficos e atmosféricos na região, sob a responsabilidade do GOAL. Nos períodos de primavera e de verão, dois outros cruzeiros foram realizados na quebra da plataforma argentina (Patex II e Patex III, respectivamente). Neste trabalho, estão apresentadas as magnitudes dos coeficientes de absorção nas águas de superfície e das profundidades de pico de fluorescência, dos três componentes opticamente importantes, ou seja, o material particulado total (fitoplâncton + detritos) e o material orgânico dissolvido colorido (*cdom*), medidas nas águas da quebra da plataforma Argentina, nos períodos de primavera e verão. Também estão apresentadas as relações entre estes coeficientes e a concentração de clorofila-a, bem como uma análise espectral da absorção pelo fitoplâncton. Estas análises contribuem para a elucidação da variabilidade sazonal desta propriedade ótica, cujo entendimento é essencial para a aplicação de algoritmos da ‘cor do oceano’ para estimativa da concentração de clorofila-a e dos outros constituintes, a partir de razões de reflectância, na região investigada. Por fim, estão apresentadas relações entre a concentração de clorofila-a e o coeficiente de atenuação do material particulado [$c_{\text{part}}(660)$].

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi:

- Caracterizar propriedades bio-ópticas associadas com as florações fitoplancônicas na quebra da plataforma da Argentina, contribuindo para o entendimento das características óticas da área.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar as magnitudes dos coeficientes de absorção da luz do material particulado total (fitoplâncton e detritos) e do material orgânico dissolvido colorido (*cdom*) em situações de primavera e verão tardio, na quebra da plataforma da Argentina;
- Caracterizar os comportamentos espectrais de absorção da luz do fitoplâncton, dos detritos e do *cdom*, com ênfase na variabilidade espectral da absorção pelo fitoplâncton, nos dois períodos distintos.
- Verificar a relação entre a concentração de clorofila-a e o coeficiente de atenuação em 660 nm (descriptor de concentração de partículas).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Amostragem

O talude continental da Argentina foi amostrado de 26 a 29 de outubro de 2006 (ida do Navio de Apoio Oceanográfico *Ary Rongel* à Antártica, cruzeiro Patex II), sendo ocupadas 26 estações, e de 25 a 29 de março de 2007 (retorno do navio, cruzeiro Patex III). No segundo período, foram amostrados os mesmos transectos do primeiro cruzeiro, com pequenas diferenças geográficas entre os pontos, além de um perfil transversal mais ao norte. Os perfis amostrados estão dispostos na Figura 1, sendo três transversais à costa (T1 e T2 e T4) e dois ao longo da quebra de plataforma (T3 e T5). Este desenho amostral indica o tempo de amostragem despendido nos transectos. A distância entre os mesmos refletiu o período de navegação durante as noites despendido até a próxima seção ocupada.

3.2. Coleta e análise dos dados

3.2.1. Medida do coeficiente de atenuação em 660 nm

A um sistema carrossel 911+, esteve acoplado nos dois cruzeiros o transmissômetro *WetLabs C-star®*, que mede o coeficiente de atenuação da luz, em 660 nm. A razão entre o sinal captado e o emitido pelo último sensor é a transmitância (T), que varia entre 0 e 1 (ou em porcentagem, entre 0 e 100). Os valores de T foram convertidos em coeficientes de atenuação (m^{-1}) através de $c(660) = -\ln(T) / d$, onde 'd' o

caminho ótico (0,25 m). O sensor foi calibrado anteriormente com água pura, pelo fabricante. Todos os valores de $c(660)$ foram corrigidos por um *offset* (valor não atribuído a atenuação por partículas) de causa desconhecida (provavelmente por descalibração do sensor), que foi distinto entre os cruzeiros. No Patex II, o valor foi de $0,074\text{ m}^{-1}$ e, no Patex III, de $0,12\text{ m}^{-1}$. Estes valores foram obtidos por medidas de $c(660)$ em maiores profundidades (entre 1400 e 1600 m), as quais podem ser consideradas livres da presença de partículas (ex: Loisel e Morel, 1998) ou a atenuação por partículas é desprezível em relação à atenuação pela água (Behrenfeld e Boss, 2003). Todos os dados acima de cinco metros foram desconsiderados, devido ao movimento do navio e à interferência de bolhas de ar.

3.2.2. Coleta das amostras

Através do sistema carrossel, amostras discretas de água foram coletadas em superfície, na profundidade de pico de fluorescência, e em outras profundidades, definidas em cada ponto, através de fluorímetro perfilador, para análises de concentração de clorofila-a (total e fracionada) e dos coeficientes de absorção da luz pelo material particulado total e dissolvido.

Para análises de clorofila-a total (ClaT - todas as classes de tamanho celular do fitoplâncton), foram filtrados cerca de 500ml, em duplicata, usando-se filtros de fibra de vidro GF/F de 25 mm de diâmetro, por meio de sistema de filtração a vácuo. Em superfície e na profundidade de pico de fluorescência (identificado pelo fluorímetro perfilador), foi realizada filtração fracionada para medidas de clorofila-a. Para tanto, as amostras foram sequencialmente filtradas através de filtros de membrana de

policarbonato de 20 μ m (Cla20), e 3 μ m (Cla3), em duplicata, para obtenção da concentração do pigmento referente às classes de tamanho maior que 20 μ m (Cla20), entre 20 e 3 μ m (Cla20 – Cla3) e menor que 3 μ m (ClaT – (Cla20 + Cla3)). Após a filtração, os filtros foram envolvidos em papel alumínio e acondicionados em freezer e, no fim de cada dia, foram transferidos para o nitrogênio líquido.

Em superfície e na profundidade de pico de fluorescência foram realizadas filtrações, usando-se filtros de fibra de vidro (GF/F) de 25 mm, para medidas de absorção da luz pelo material particulado em suspensão e pelo material orgânico dissolvido colorido (*colored dissolved organic material, cdom*). No Patex III, algumas amostras foram também coletadas aos cinco metros. Para cada amostra, foram filtrados entre 300 e 700 ml. Os filtros com o material particulado em suspensão foram cuidadosamente dispostos em tubos criogênicos, evitando qualquer deslocamento ou remoção do material concentrado, e armazenados imediatamente em nitrogênio líquido.

Para coleta do material dissolvido, o material filtrado resultante de cada filtração foi recolhido, com o cuidado de descartar os primeiros 100 ml, a fim de lavar o sistema, evitando contaminação da amostra anterior, bem como para retirar qualquer resíduo orgânico contido no novo filtro. Embora os filtros de membrana de porosidade 0,2 μ m sejam mais recomendados para estas análises, o uso dos filtros GF/F assegura a consistência entre o procedimento usado para medidas de absorção do material particulado e a estimativa da absorção total (Ciotti e Bricaud 2006). Além disso, Chavez *et al.* (1995) verificaram que os filtros GF/F foram tão efetivos quanto os de porosidade 0,2 μ m para retenção das células do fitoplâncton.

O material filtrado foi armazenado em frascos âmbar e mantido em freezer no primeiro cruzeiro (Patex II) e, em geladeira, no Patex III. Em laboratório, estes frascos

foram previamente tratados de acordo com Mitchell *et al.* (2000). Primeiramente, foram mantidos em solução de detergente neutro 5%, por 24 horas, enxaguados com água natural e deixados em solução de HCl 10%, pelo mesmo período. Os frascos foram então lavados com água natural, enxaguados por três vezes com água destilada e duas vezes com água Mili-q. Após a secagem, os frascos foram levados à mufla, por um período de 4 a 6 horas, em 450°C, para garantir a combustão de qualquer resíduo de material orgânico.

3.3. Análises das amostras em laboratório

Todas as análises foram conduzidas no Laboratório de Ecologia do Fitoplâncton e de Microorganismos Marinhos no Departamento de Oceanografia, FURG.

3.3.1. Concentração de clorofila-a

As amostras de clorofila-a foram extraídas em acetona 90% e acondicionadas em freezer, por um período de 24 horas. Os valores de fluorescência foram medidos em fluorímetro da Turner Designs (TD-700) e convertidos em concentração do pigmento (mg.m^{-3}) pelo método de Welschmeyer (1994), que não necessita de correções referentes aos pigmentos acessórios ou produtos de degradação.

A partir da contribuição relativa das três classes de tamanho celular na concentração de clorofila-a total, um “índice de tamanho” (IT) foi derivado, segundo Bricaud *et al.* (2004), ao atribuir um valor central de tamanho para cada classe (1 μm , 5

µm e 50 µm para picoplâncton, nanoplâncton e microplâncton, respectivamente) e atribuindo peso a este valor pela proporção da classe correspondente:

$$IT (\mu m) = [1 (\% \text{ picoplâncton}) + 5 (\% \text{ nanoplâncton}) + 50 (\% \text{ microplâncton})] / 100 \quad (8)$$

Este índice é apenas um indicador do tamanho dominante da população algal, visto que cada classe de tamanho é representada por um único tamanho central. Apesar do caráter aproximado da descrição, o índice foi útil aqui, vista a necessidade de uma forma de descrição da estrutura de tamanho das populações para o entendimento de nossos resultados.

3.3.2. Medidas de absorção da luz pelo material orgânico dissolvido colorido (*cdom*)

Em laboratório, as amostras do material dissolvido foram analisadas, em espectrofotômetro de varredura, modelo Cary 1E, de duplo feixe, em cubeta de quartzo de caminho ótico de 10 cm. A *baseline* (valores a serem subtraídos automaticamente da leitura de cada amostra) consistiu em leitura com água Mili-q produzida em momentos atencentes às leituras, para zerar o instrumento. A leitura da densidade ótica (DO) de cada amostra foi feita contra ar, de 250 a 800 nm. A cada sequência de dez amostras, nova *baseline* foi realizada e o branco verificado (leitura com Mili-q), para checagem do aparelho. Os valores de DO (adimensionais) foram convertidos em coeficientes de absorção (m^{-1}) multiplicando-se por 2,3 (valor que converte $\log_{10}$ para $\log_e$) e normalizando pelo trajeto ótico (0,1m).

3.3.3. Medidas de absorção da luz pelo material particulado total

Em laboratório, os filtros foram descongelados apenas em minutos anteriores à leitura e mantidos constantemente úmidos por água do mar filtrada, bem como em baixa temperatura e abrigados da luz direta durante as análises.

Cada filtro foi levado ao mesmo espectrofotômetro (utilizado para as leituras do material dissolvido) e posicionado junto à janela da fotomultiplicadora, e a leitura da densidade ótica (DO) foi realizada, no intervalo de 300 a 750 nm, com resolução de 1nm. Esta leitura corresponde à DO do material particulado total (fitoplâncton + material não-algal). Três filtros não usados foram considerados como branco e tratados como amostras.

Após essa primeira leitura, os mesmos filtros (de amostra e de branco), foram levados ao aparato de filtração de vidro. Uma alíquota de 10 ml de metanol (*Merck*) foi aplicada (Kishino *et al.*, 1985), deixando passar passivamente através de cada um, por cerca de 1 minuto. Em seguida, filtrou-se o restante da alíquota do solvente (quando grande parte dos pigmentos já foram visivelmente extraídos) e lavou-se o filtro com água do mar filtrada (em GF/F), por três vezes. Cerca de 20 ml de metanol foram aplicados da mesma forma anterior, com tempo de espera de 30 a 40 minutos, lavando-se novamente com água do mar filtrada (Mitchell *et al.*, 2000).

Os mesmos filtros ‘extraídos’ foram levados ao espectrofotômetro, para a realização de uma segunda leitura da densidade ótica, da mesma forma descrita anteriormente, com o cuidado de ‘colar’ o filtro na mesma posição da leitura anterior. Esta leitura corresponde à DO do material particulado não-algal (detritos). De cada leitura, foi subtraído o valor médio espectral de DO dos três filtros utilizados como ‘branco’.

Os valores de $DO_{\text{filt}}(\lambda)$ foram transformados em $DO_{\text{sus}}(\lambda)$ aplicando a correção Beta, derivada a partir do espectrofotômetro utilizado neste estudo, como descrito no Apêndice deste documento. Os coeficientes de absorção (m^{-1}) referentes à primeira leitura foram então calculados da forma: $a_{\text{part}}(\lambda) = 2,3 DO_{\text{sus}} / (v/a)$, onde ‘v’ é o volume filtrado da amostra e ‘a’ é a área efetiva de filtração (mesma que ‘A’ acima). A mesma conversão foi realizada para os espectros da segunda leitura (referente aos detritos): $a_{\text{det}}(\lambda) = 2,3 DO_{\text{sus}} / (v/a)$. A absorção pelo fitoplâncton consiste, então, na diferenças entre as duas leituras: $a_{\text{fito}}(\lambda) = a_{\text{part}}(\lambda) - a_{\text{det}}(\lambda)$.

3.3.3.1. Parametrização do espectro de absorção da luz pelo fitoplâncton

Cada curva espectral da absorção da luz pelo fitoplâncton foi parametrizada de acordo com o descrito em Ciotti *et al.* (2002). Para tanto, o coeficiente de absorção de luz pelo fitoplâncton, ($a_{\text{fito}}(\lambda)$, m^{-1}) foi inicialmente normalizado pelo valor de absorção médio computado dentro de espectro do visível (entre 400 e 700 nm), gerando $\langle a_{\text{fito}} \rangle(\lambda)$, sem unidades, seguindo Garver e Siegel (1994).

Essa normalização é necessária para minimizar as diferenças nas concentrações de células de fitoplâncton, que controlam a magnitude geral da curva de absorção, e é independente da concentração de clorofila-a. Cada espectro de absorção normalizado foi posteriormente decomposto seguindo Ciotti *et al.* (2002), que propõe o seguinte modelo espectral de mistura:

$$a_{\text{fito}}(\lambda) = \langle a_{\text{fito}} \rangle(\lambda) \cdot [S_f \cdot \langle a_{\text{pico}} \rangle(\lambda) + [(1-S_f) \cdot \langle a_{\text{micro}} \rangle(\lambda)]], \quad (9)$$

onde $\langle a_{\text{pico}} \rangle(\lambda)$ e $\langle a_{\text{micro}} \rangle(\lambda)$ são “vetores básicos” ou curvas espectrais normalizadas de absorção de luz correspondentes ao menor (picoplâncton) e ao maior (microplâncton)

tamanho de célula, respectivamente. O vetor ‘picoplâncton’ utilizado aqui corresponde aos valores descritos em Ciotti e Bricaud (2006). O parâmetro S_f na equação representa a contribuição relativa do micro e picoplâncton e é restrito entre os valores máximos 0 e 1 (i.e., quando $S_f = 1$ a curva espectral representa dominância do picoplâncton). Assim, a decomposição da curva de absorção medida usando a Equação 9, gera os parâmetros necessários para a descrição da variabilidade espacial da absorção da luz pelo fitoplâncton: $\langle a_{\text{fito}} \rangle(\lambda)$ que representa sua magnitude, e S_f que representa seu comportamento espectral.

3.3.3.2. Parametrização da luz pelo material não-algal (detritos e $cdom$)

O material não-algal (detritos e $cdom$) apresenta um comportamento espectral conhecido, de diminuição exponencial da absorção da luz com o aumento do comprimento de onda. De acordo com diversos estudos, estas curvas espectrais são geralmente descritas de acordo com a função exponencial (Bricaud *et al.*, 1981) já apresentada na Seção 1:

$$a_{\text{det ou } cdom}(\lambda) = a_{\text{det ou } cdom}(\lambda_r) e^{(-S_{\text{det ou } cdom}(\lambda - \lambda_r))}, \quad (5)$$

onde λ_r é um comprimento de onda de referência, e a inclinação da curva (S) é variável.

Aos espectros de absorção de ambos os materiais foram ajustadas esta função, para determinação do parâmetro S . Como em Babin *et al.* (2003) apenas os dados entre 350 e 600 nm foram considerados. No caso de ambos os constituintes não-algais, ocorreram alguns problemas, levando à necessidade da exclusão de intervalos espectrais, como as explicações que seguem.

Visto o tempo despendido para a chegada das amostras em laboratório (cerca de um mês depois do cruzeiro) e a recomendação de realizar as análises o quanto antes, a fim de evitar qualquer contaminação por bactérias, com conseqüente consumo do material, tomou-se a decisão de manter as amostras em freezer, no caso do Patex II. Contudo, quando da realização das leituras, foram verificados, na maioria dos espectros, ‘ombros’ atípicos de absorção pelo c_{dom} , entre 415 e 480 nm, aos quais pode ser atribuída a coagulação do material sob menores temperaturas (A. M. Ciotti, com. pess., 2007). Obviamente, estes ombros afetam o ajuste espectral segundo a Equação 5. A fim de evitar isso, os intervalos espectrais com as feições atípicas foram excluídos, como também realizado por Babin *et al.* (2003), no caso do ajuste espectral para os detritos. Para verificar o impacto que esta exclusão poderia causar, a retirada dos mesmos intervalos e subseqüentes ajustes foi realizada em alguns espectros do Patex III (os quais não apresentaram o problema), comparando-se os valores de $S_{c_{dom}}$ obtidos sem a retirada destes intervalos. Verificou-se que os valores do parâmetro obtidos com a exclusão dos dados não diferiram mais do que 10% (dependendo do espectro) daqueles calculados sem o processo de exclusão. Assim, pôde-se assumir que a retirada dos valores não afetou em grande escala a obtenção do valor de $S_{c_{dom}}$ (e também de S_{det} , ver adiante). Vale ressaltar que, se, de fato, estes ombros refletem a coagulação do material dissolvido, tal processo resulta, em certo grau, em uma subestimativa da magnitude de absorção do material contido no momento da coleta e que, infelizmente, não pode ser quantificada.

No caso da absorção dos detritos, verificou-se absorção residual devido aos pigmentos na maioria dos espectros de ambos os períodos, que foi resultante da incompleta extração, observados nas bandas de absorção da clorofila-a, isto é, em torno

de 430 e 675 nm. Como excluímos os valores entre 400-480 nm (Babin *et al.*, 2003) e ajustamos até 600 nm, a absorção residual não teve impacto na determinação dos parâmetros $a_{\text{det}}(\lambda_r)$ e S_{det} . Normalmente, o comprimento de onda de referência é 440 nm. Porém, aqui este não pode ser considerado, pois essa faixa espectral foi excluída. Então o comprimento de onda de referência foi 532 nm, sendo que a determinação de S não é afetada por diferentes escolhas de λ_r .

O ajuste também foi realizado nos espectros somados de $a_{\text{cdm}}(\lambda)$ e $a_{\text{det}}(\lambda)$, para a obtenção do parâmetro S_{cdm} (*Colored Detrital Matter*, detritos + *cdm*), excluindo-se também os intervalos atípicos.

4. RESULTADOS

4.1. Concentração de clorofila-a total

A distribuição da concentração de clorofila-a *in situ* (aqui referida como [cla-a]), em superfície (Tab. 1), apresentou o mesmo padrão verificado em imagem do sensor *SeaWiFS*, de composição média de 7 dias, nos dois cruzeiros (Fig. 1). Na primavera, a [cla-a] variaram entre 0,92 e 11,85 mg.m⁻³, com a ocorrência de menores valores no perfil longitudinal mais ao norte, no qual a concentração máxima foi de 3,45 mg.m⁻³, com valor médio de 1,42 mg.m⁻³ nos pontos sobre a plataforma continental. Os outros transectos evidenciaram elevados valores, mesmo em pontos mais próximos à costa (T4), com exceção dos baixos valores no ponto mais a leste (1,52 mg.m⁻³) e em um ponto sobre a plataforma no transecto 4 (4,45 mg.m⁻³). Houve pouca variação latitudinal até os quatro pontos ocupados mais ao sul, que indicaram um decréscimo nas concentrações, com valor médio de 3,94 mg.m⁻³.

O mesmo padrão de distribuição espacial de [cla-a] em superfície foi verificado nas profundidades em que foram indicados picos de fluorescência, que variaram entre 11 e 26 m. As concentrações variaram entre 0,92 e 12,05 mg.m⁻³, sendo notado o maior valor médio no primeiro transecto transversal (T3) de 9,4 mg.m⁻³. Pôde ser notada uma tendência dos valores desta profundidade apresentarem um maior aumento em relação aos valores superficiais, nas duas primeiras seções. Decréscimo dos valores ao longo da coluna resultou no intervalo de concentração de 0,09 e 1,95 mg.m⁻³ nas últimas profundidades de coleta.

No verão, a concentração superficial média de clorofila-a, por transecto (Tab. 1), variou de 0,68 a 1,82 mg.m^{-3} , respectivas às seções mais ao norte e ao sul, respectivamente, com destaques aos valores mais baixos ocorridos no ponto mais interno da seção de menor latitude (0,24 mg.m^{-3}) e na estação mais distante do transecto próximo (0,56 mg.m^{-3}). Nas estações ocupadas ao longo do talude, não se evidenciou considerável variação latitudinal nas concentrações. Nas profundidades de pico de fluorescência, que variaram entre 5 e 27 m no segundo período, foi observado o intervalo de concentração de 0,53 a 2,53 mg.m^{-3} , notadamente semelhantes aos respectivos valores de superfície em T3, T4 e T5 e menores na maioria das estações nos dois transectos mais ao norte, indicando ausência de aumento sub-superficial do pigmento no verão tardio.

A diferença nos valores de [cla-a] entre os períodos foi mais drástica ao comparar os valores de concentração integrados na coluna de água, da superfície até os 100m, em cada ponto ocupado (Tab. 1). Os valores correspondentes a primavera foram de 60 a 650 mg.m^{-2} , ao passo que, no verão, estiveram entre 12 e 77 mg.m^{-2} (Fig. 2).

4.2. Clorofila-a fracionada em classes de tamanho

A análise fracionada da concentração de clorofila-a revelou a dominância geral de células de maior tamanho na primavera (Patex II), com exceção do T2, do ponto sobre a plataforma de T4 e da estação mais distante da costa, mesmos pontos que evidenciaram as menores concentrações totais do pigmento e, sem considerar tais pontos, a dominância média do microplâncton foi de 69%. O ‘índice’ de tamanho (Bricaud *et al.*, 2004, ver Seção 3.3.1.) médio foi de 29 μm , com menores valores e

maior variação no transecto 2 ($15 \pm 15 \mu\text{m}$), bem como maiores índices e menos variáveis nos transectos longitudinais (T3 e T5, Tab. 1).

No verão (Patex III), o fracionamento da clorofila-a evidenciou a dominância geral do nanoplâncton, com valor médio geral de 66%, com importante contribuição do picoplâncton (23%) e pequena variabilidade espacial na contribuição das duas frações. A contribuição das maiores células foi significativamente menor, com média geral de 8%. O ‘índice’ de tamanho aqui utilizado apresentou valor médio de $8 \mu\text{m}$ e considerável variabilidade, mesmo dentro dos transectos (Tab. 1).

A concentração de clorofila-a referente às classes de tamanho, em relação à concentração total de clorofila-a mostrou que, na primavera, o intervalo de concentração de clorofila-a total foi explicado pelas mudanças na concentração da maior fração de tamanho (Fig. 3a) enquanto que, no verão, o aumento na concentração de clorofila-a total foi, principalmente, devido à fração do nanoplâncton (Fig. 3b).

4.3. Coeficientes de absorção dos diferentes componentes óticos

A Tabela 2 apresenta os valores médios e dos respectivos desvios-padrão das magnitudes de absorção, em 440 nm (comprimento de onda no qual todos os componentes são óticamente importantes), do material particulado total [$a_{\text{part}}(440)$], do fitoplâncton [$a_{\text{fito}}(440)$], dos detritos [$a_{\text{det}}(440)$], do material orgânico dissolvido colorido [$a_{\text{cdm}}(440)$] e a soma dos dois últimos [$a_{\text{cdm}}(440)$], em ambos os cruzeiros (Patex II e Patex III). No caso do Patex III, algumas coletas foram também realizadas aos cinco metros, mas tais valores estão apresentados juntamente com a maior profundidade, por não terem sido notadas diferentes tendências. Apenas como forma de

visualização dos valores, as médias dos mesmos estão apresentadas na Figura 4, por transecto, diferenciando-se os valores obtidos em superfície e nos picos de fluorescência. Esta forma de apresentação foi proposta, para verificar se havia diferenças latitudinais entre os grupos de estações (ou transectos), ao longo dos intervalos de latitudes da região. A constatação estatística das diferenças entre as duas profundidades em cada período quanto e os cruzeiros, foi realizada através de Teste-t, assumindo variâncias diferentes, a um nível de significância de 5%, sempre sendo considerados todos os transectos.

Na primavera (Patex II), a magnitude de absorção da luz pelo material particulado total (fitoplâncton + detritos, $a_{part}(440)$) pouco diferiu entre superfície e pico de sub-superfície (Figs. 4a e 4b), com intervalo de valores entre 0,16 e 0,29 m^{-1} , e médias maiores nos transectos 3 e 4. No verão, as magnitudes foram significativamente menores (0,06 e 0,18 m^{-1}) em relação à primavera, em ambas as camadas (notadamente com maior diferença entre os períodos na profundidade de pico), mas significativamente maiores em superfície, dentro do período.

O mesmo padrão de distribuição dos valores acima foi evidenciado pelas magnitudes de absorção do fitoplâncton, que variaram entre 0,13 e 0,25 m^{-1} na primavera e 0,04 e 0,14 m^{-1} , no verão, também com diferença estatística entre os cruzeiros, em ambas as camadas (Figs. 4c e 4d), mas sem diferenciação entre as mesmas, dentro de cada período.

Em superfície, os valores médios da magnitude de absorção da luz pelos detritos [$a_{det}(440)$] pouco variaram entre os transectos, nos dois cruzeiros. Ao compará-los, os valores superficiais desta magnitude não diferiram estatisticamente, dados os altos desvios no verão (Fig. 4e). Já na profundidade de pico, os valores de absorção dos

detritos foram pouco variáveis em ambos os períodos, tanto entre os transectos quanto dentro dos mesmos (baixos desvios), sendo significativamente maiores na primavera (Fig. 4f).

Como evidenciado pela semelhança nos padrões de magnitude do material particulado total e do fitoplâncton, o último foi o componente particulado dominante em ambos os períodos, contribuindo, em média, com 83% e 88% sobre a absorção total na faixa do azul $[(a_{\text{fito}}(440)/a_{\text{part}}(440))]$, em superfície e no pico de fluorescência, respectivamente, quando considerados todos os transectos, na primavera. No verão, essa contribuição foi, em média, de 71% e 93% em superfície e em sub-superfície, respectivamente. Sem diferenciação entre as camadas, os detritos contribuíram, em média, em 17% sobre a absorção do material particulado, em ambos os períodos (Tab. 2). As Figuras 4g e 4h ilustram os valores, por transecto, da contribuição relativa da absorção pelos detritos. Nota-se, no Patex II, menor variabilidade entre os transectos em superfície, bem como pequena diferença da contribuição entre superfície e pico de sub-superfície. Na primeira camada, a contribuição média devido aos detritos e sua variabilidade foi estatisticamente maior no verão (Fig. 4g), tanto em relação à primavera, quanto aos valores apresentados na profundidade de pico de sub-superfície, no mesmo período (Fig. 4h). Por outro lado, nesta profundidade, a mesma contribuição foi comprovadamente menor no Patex III, em relação ao outro período (Fig. 4h).

Os valores de absorção do material orgânico dissolvido $[a_{\text{cdom}}(440)]$ pouco diferiram entre as profundidades na primavera (média geral de $0,05 \text{ m}^{-1}$) e não revelaram diferença entre os transectos, mas foram notadamente maiores e mais variáveis em superfície (média de $0,12 \pm 0,09$) no verão, apesar de não diferirem estatisticamente da camada abaixo, devido aos altos valores de desvios-padrão (Fig. 4i).

Na profundidade de pico de fluorescência, não foi notada diferença entre os períodos (Fig. 4j).

Os modelos semi-analíticos estimam os coeficientes de absorção do material não-algal, sem distinção entre o compartimento particulado (detritos) e os componentes óticos dissolvidos (*cdm*). Por isso, também estão aqui apresentados os valores da soma dos coeficientes de ambos os constituintes [$a_{cdm}(440) = a_{det}(440) + a_{cdom}(440)$, onde *cdm* = *colored detrital matter*]. Estes coeficientes só diferiram estatisticamente entre superfície e sub-superfície, no verão (Figs. 5a e 5b), sendo maiores na primeira camada. Comparando-se os cruzeiros, os valores superficiais foram também maiores no verão (Fig. 5a), sem diferença notável no pico de fluorescência (Fig. 5b).

Os valores de contribuição relativa da absorção dos detritos na absorção não-algal total [$a_{det}(440)/a_{cdm}(440)$] estão dispostos nas Figuras 5c e 5d. Tanto em superfície quanto em sub-superfície, a contribuição dos detritos foi significativamente maior na primavera (média de 47 e 39%, respectivamente) do que no verão (32 e 8%, respectivamente), sendo, assim, maior a diferença no pico de fluorescência. Dentro de cada período, diferença significativa entre as camadas só foi verificada no pico de sub-superfície (Fig. 5d). Assim, o contrário é verdadeiro ao considerar o material dissolvido que, portanto, apresentou maior importância em relação aos detritos, no verão, notadamente em superfície (ver Fig. 4i) e, na outra camada, a grande diferença entre os períodos foi devido à menor importância dos detritos no verão (ver Fig. 4f). Ao comparar as camadas, dentro de cada cruzeiro, os valores não diferiram na primavera, mas a contribuição do material dissolvido também foi significativamente maior em superfície, no verão (Figs. 5c e 5d). Note então que, no geral, a dominância média sobre o material não-algal foi do *cdm*, especialmente no verão.

A contribuição relativa de todos os constituintes óticos sobre a absorção total em 440 nm $[a_{\text{part}}(440)+a_{\text{cdom}}(440)]$, ou seja, do fitoplâncton $[a_{\text{fito}}(440)/(a_{\text{part}}(440)+a_{\text{cdom}}(440))]$, dos detritos $[a_{\text{det}}(440)/(a_{\text{part}}(440)+a_{\text{cdom}}(440))]$ e do *cdom* $[a_{\text{cdom}}(440)/(a_{\text{part}}(440)+a_{\text{cdom}}(440))]$ (note que a absorção da água, que é constante em determinado comprimento de onda, não está aqui considerada), está apresentada no diagrama ternário da Figura 6, diferenciando-se os dois períodos amostrados. Na primavera (Patex II), a contribuição relativa do fitoplâncton foi, na maioria das amostras, entre 0,6 e 0,8, ao passo que os intervalos de contribuição dos detritos e do *cdom* foram semelhantes e estiveram entre 0,1 e 0,3. Um padrão distinto foi nítido no Patex III, com maior variação (maior área ocupada), notadamente devido a diferenças na contribuição do *cdom* versus a do fitoplâncton. No segundo período, um agrupamento de pontos é notado na região de contribuição devido ao fitoplâncton em torno de 0,6 e 0,9, com correspondência a valores referentes ao *cdom* de 0,1 a 0,3 e, portanto, com pequena participação dos detritos (maioria dos pontos no intervalo entre 0 e 0,1). Estes pontos estão na mesma região correspondente ao Patex II no diagrama, diferenciando-se apenas por estarem mais deslocados a menores contribuições devido aos detritos. O restante dos pontos do segundo cruzeiro apresenta uma maior dispersão ao longo do intervalo de contribuição do material dissolvido. De maneira geral, estas áreas da figura com maiores contribuições do *cdom* corresponderam às menores de fitoplâncton e vice-versa (primeiro agrupamento). A contribuição do fitoplâncton neste segundo grupo esteve entre 0,1 e 0,6, associada com a mesma do *cdom* entre 0,4 e 0,9 sendo, também, a participação dos detritos em menor grau (entre 0,1 e 0,2), com alguns poucos pontos encontrados no centro do diagrama. Isto sugere falta de covariação entre

os componentes não-algais e o fitoplâncton, principalmente no Patex III, como melhor visualizado através das relações entre estes e a concentração de clorofila-a (Seção 4.6.).

4.4. Comportamento espectral dos componentes óticos não-algais

Como apresentado na Seção 1, tipicamente, os espectros de absorção do material não-algal (detritos e *cdom*) podem ser descritos por uma função exponencial (Eq. 5). Todos os espectros foram bem ajustados a esta curva, onde o parâmetro *S* é um descritor do comportamento espectral dos materiais.

No caso dos detritos, verificou-se absorção residual devido aos pigmentos na maioria dos espectros, como já apresentado (Seção 3.3.3.). Vale salientar que as magnitudes de absorção dos detritos aqui apresentadas são referentes aos espectros modelados já que, evidentemente, os valores de fato medidos estão, em maior ou menor grau (dependendo da amostra), sobrestimados pela incompleta extração. É importante notar, também, que isto resulta, em certo grau, em uma subestimativa dos valores de absorção do fitoplâncton ($a_{\text{fito}}(\lambda) = a_{\text{part}}(\lambda) - a_{\text{det}}(\lambda)$). Todavia, isso não deve ser substancial, vista a pequena contribuição de absorção devido aos detritos, em relação à do fitoplâncton, sobre a absorção do material particulado total.

Em superfície, o parâmetro que descreve o comportamento espectral dos detritos (*S_{det}*) apresentou o valor médio geral de 0,011 ($\pm$ 0,0013) nm⁻¹ no Patex II e 0,009 ($\pm$ 0,0007) nm⁻¹ no Patex III e, portanto, pequena variabilidade entre os transectos e dentro dos mesmos, mas os valores foram significativamente maiores no Patex II (Fig. 7a). Em picos de sub-superfície, os valores médios do parâmetro foram de 0,011 ($\pm$ 0,003) nm⁻¹ (Patex II) e 0,009 ($\pm$ 0,003) nm⁻¹ (Patex III) e, portanto, as médias

apresentaram pequena variação entre os períodos (Fig. 7b). Contudo, para ambos, tanto a variação dentro dos transectos, como entre os mesmos, foi maior nestas profundidades (maiores desvios-padrão), não sendo significativa a diferença de S_{det} entre os períodos (Fig. 7b). Em nenhum período foi verificada diferença significativa entre os valores médios de cada profundidade, dentro de cada período. Sem distinção entre as profundidades, o valor médio de S_{det} , na primavera, foi de $0,011 (\pm 0,002) \text{ nm}^{-1}$ e, no verão, de $0,009 \pm 0,002) \text{ nm}^{-1}$.

Como também apresentado na Seção 3, apenas nos espectros do Patex II, foram verificadas feições atípicas na maioria dos espectros de absorção correspondentes ao material orgânico dissolvido colorido (*cdom*), provavelmente, resultantes do congelamento das amostras. Da mesma forma que para os espectros dos detritos, foram excluídos estes intervalos, o que permitiu um bom ajuste dos valores, através da expressão exponencial. No Patex III não se evidenciou a problemática e todos os espectros foram bem descritos pela função, sem a exclusão de quaisquer intervalos.

O parâmetro que descreve o comportamento espectral do *cdom* (S_{cdom}) apresentou, estatisticamente, maior valor médio em superfície, na primavera ($0,015 \pm 0,004 \text{ nm}^{-1}$), em comparação com o valor superficial médio do verão ($0,012 \pm 0,004 \text{ nm}^{-1}$) (Fig. 7c). Contudo, na profundidade de pico sub-superficial, não houve diferença entre os períodos ($0,014 \pm 0,004 \text{ nm}^{-1}$, Patex II; $0,013 \pm 0,004 \text{ nm}^{-1}$, Patex III) (Fig. 7d). Os mesmos não indicaram diferença significativa de magnitude entre superfície e pico de fluorescência dentro de cada período, visto os altos valores relativos dos desvios-padrão. Sem distinguir as profundidades, o S_{cdom} médio relativo ao Patex II foi de $0,015 (\pm 0,004)$. Para o Patex III, o valor médio foi de $0,012 (\pm 0,004)$. Notadamente, os

valores de S_{cdom} apresentaram uma maior variação, bem como maiores médias, do que o dos referentes aos detritos (S_{det}).

Da mesma forma que para os coeficientes de absorção, estão também apresentados os valores de S ajustados aos espectros dos detritos e do cdom , somados, visto que estes parâmetros espectrais são utilizados como *input* aos modelos semi-analíticos, a fim de estimar as magnitudes de absorção do cdm (detritos + cdom), além das referentes ao fitoplâncton e da [cla-a]. Nem em superfície nem em sub-superfície, houve diferença significativa do parâmetro entre os períodos, bem como dentro de cada, entre as camadas (Figs. 7e e 7f). Os valores médios do parâmetro foi de 0,013 ($\pm 0,002$) no Patex II e de 0,012 ($\pm 0,003$) no Patex III.

A Figura 8 apresenta a dispersão dos valores de S_{cdom} em função de $a_{\text{cdom}}(440)$, revelando uma tendência de correlação inversa, como sugerida por Carder *et al.* (1989) e outros.

4.5. Relação entre a absorção dos diferentes componentes óticos e a concentração de clorofila-a

4.5.1. Relação entre a absorção do material particulado e a concentração de clorofila-a

A Figura 9 apresenta a relação entre os coeficientes de absorção do material particulado total no pico de absorção da faixa azul, $a_{\text{part}}(440)$ (comprimento de onda geralmente parametrizado) e a concentração de clorofila-a ([cla-a]), para ambos os cruzeiros, separadamente. Nestes ajustes, todos os dados foram considerados, visto que não foram notadas diferenças entre superfície e pico de sub-superfície. Porém, devido à

grande dispersão, tanto um ajuste linear (não mostrado) quanto não-linear provê uma baixa descrição para os dados de ambos os cruzeiros. Entretanto, com base em modelos apresentados na literatura (e.x. Bricaud *et al.* [1995, 1998], Cleveland (1995)) e a fim de viabilizar a comparação com estes, assumimos tal relação como não-linear para o Patex II e Patex III, respectivamente:

$$\text{Patex II -- } a_{\text{part}}(440) = 0,110 ([\text{cla-a}])^{0,415} (r^2 = 0,60; n = 47) \quad (10')$$

$$\text{Patex III -- } a_{\text{part}}(440) = 0,106 ([\text{cla-a}])^{0,784} (r^2 = 0,58; n = 60) \quad (10'')$$

$$\text{B98 -- } a_{\text{part}}(440) = 0,052 ([\text{cla-a}])^{0,635} (r^2 = 0,91; n = 1166) \quad (10''')$$

Na mesma figura, está apresentada a parametrização global derivada por Bricaud *et al.*, (1998). A relação obtida apenas com o parâmetro $a_{\text{part}}(440)$ não oferece informação da causa da não-linearidade, a qual pode ser obtida ao comparar as relações do parâmetro com a observada para $a_{\text{fito}}(440)$. A Figura 10 mostra a relação entre $[\text{cla-a}]$ e $a_{\text{fito}}(440)$ (juntamente com as equações derivadas por Bricaud *et al.*, [1998,2004] - B98 e B04, respectivamente), no qual tanto a influência da composição dos pigmentos quanto do efeito ‘pacote’ sobre a absorção do fitoplâncton são máximos (rever Seção 1.3.), obtendo-se as relações:

$$\text{Patex II -- } a_{\text{fito}}(440) = 0,09 ([\text{cla-a}])^{0,420} (r^2 = 0,52; n = 47) \quad (11')$$

$$\text{Patex III -- } a_{\text{fito}}(440) = 0,083 ([\text{cla-a}])^{0,938} (r^2 = 0,77; n = 55) \quad (11''),$$

sendo as derivadas por Bricaud *et al.* [1998, 2004]:

$$\text{B98 -- } a_{\text{fito}}(440) = 0,040 ([\text{cla-a}])^{0,627} (r^2 = 0,90; n = 1166) \quad (11''')$$

$$\text{B04 -- } a_{\text{fito}}(440) = 0,065 ([\text{cla-a}])^{0,728} (r^2 = 0,93; n = 596) \quad (11''')$$

Ao considerar a relação entre a [cla-a] e a absorção da luz pelo fitoplâncton, verifica-se que a diferença entre os padrões dos períodos é maior que a constatada para $a_{\text{part}}(440)$ e que, no caso do Patex II, nota-se decréscimo no coeficiente de determinação. Para o Patex III, a relação é melhorada e tende a linearidade. No Patex II, os expoentes obtidos pelo ajuste sobre os dados de $a_{\text{part}}(440)$ e $a_{\text{fito}}(440)$ são quase idênticos e as variações de ambos os coeficientes em função da concentração de clorofila-a são paralelas (Figs. 9 e 10), o que também se constata na Figura 11a, onde a proporção da absorção do material particulado devido aos detritos não exhibe alguma tendência com a concentração de clorofila. Durante o Patex III, as variações de ambos os coeficientes em função da concentração de clorofila-a são paralelas em menores valores, aproximando-se na fração final das curvas (Figs. 9 e 10). Isto também é indicado pela relação entre $a_{\text{det}}(440)/a_{\text{part}}(440)$, na qual constata-se alta variabilidade de valores do coeficiente correspondente à dada concentração do pigmento (Fig. 11a). Na Figura 11b estão apresentados os valores de $a_{\text{det}}(440)$ em relação à [cla-a], para o Patex II e Patex III. No primeiro período, nota-se uma fraca correlação positiva entre o compartimento não-algal e a [cla-a], ao passo no cruzeiro de verão, não se constata tendência alguma. Alguns valores bem maiores do coeficiente de absorção, para dada concentração do pigmento (Fig. 11b), corresponderam a observações em superfície.

A análise em outras faixas espectrais indica mesma tendência de $a_{\text{fito}}(440)$ em 412 nm (Fig. 12), com não-linearidade e baixo coeficiente de determinação no Patex II ($r^2=0,59$), e relação linear e maior coeficiente de correlação no Patex III ($r^2=0,81$). Tanto a dispersão dos dados quanto a diferença na dependência do coeficiente em relação à concentração do pigmento, entre os períodos, são observadas em menor grau

em 490nm (Fig. 13), e em 676nm (Fig. 14), mas ainda considerável. Para o último, foram obtidas as relações:

$$\text{Patex II -- } a_{\text{fito}}(676) = 0,03 ([\text{cla-a}])^{0,651} (r^2 = 0,73; n = 47) \quad (12')$$

$$\text{Patex III -- } a_{\text{fito}}(676) = 0,03 ([\text{cla-a}])^{1,064} (r^2 = 0,84; n = 55) \quad (12''),$$

sendo a obtida por Bricaud *et al.* [1995]:

$$\text{B95 -- } a_{\text{fito}}(676) = 0,020 ([\text{cla-a}])^{0,72} (r^2 \text{ não informado, } n = 815) \quad (12''')$$

Note que para os comprimentos de onda, que não o 440 nm, as relações de Bricaud *et al.* apresentadas para comparação se referem a Bricaud *et al.* [1995]. No trabalho mais recente (B98), foi realizado o ajuste sobre uma base de dados maior que a de B95. Naquele, só foram fornecidas as expressões correspondentes ao comprimento da faixa azul. Em ambos os períodos, a dispersão diminui em 676 nm, ainda sendo relativamente maior no Patex II (Fig. 14). Contudo, os valores estão muito próximos as estimativas de B95. No Patex III, a relação é praticamente linear (Eq. 12''), com valores ainda acima da tendência dos outros autores (Fig. 14).

4.5.2. Relação entre a absorção do material orgânico dissolvido colorido (*cdom*) e a concentração de clorofila-a

Na Figura 15 estão apresentados os coeficientes de absorção do material orgânico dissolvido colorido (*cdom*) como função da [cla-a], sem distinção entre as profundidades. Para ambos os períodos, é nítida a falta de dependência das magnitudes de absorção do componente dissolvido com o compartimento algal. Nota-se, porém, que a maioria dos pontos referentes ao Patex III indicam valores de $a_{\text{cdom}}(440)$ semelhantes

às magnitudes verificadas no Patex II. Contudo, os valores de concentração do pigmento foram muito menores no cruzeiro de verão. Portanto, na primavera, os valores de $a_{\text{cdom}}(440)$ variaram relativamente pouco (entre 0,014 e 0,16 m^{-1}), em correspondência ao maior intervalo de concentração de clorofila-a considerado (0,92 a 12,05 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$). Por outro lado, no verão, os valores de $a_{\text{cdom}}(440)$ abrangeram um maior intervalo (0,015 a 0,35 m^{-1}), enquanto que a variação de [cla-a] foi de 0,24 a 2,5 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

4.6. Espectros de absorção do fitoplâncton

4.6.1. Espectros absolutos de absorção do fitoplâncton

Os espectros de absorção do fitoplâncton de todas as amostras coletadas durante o Patex II estão apresentados na Figura 16a. O intervalo de valores absolutos de absorção, em 440 nm, foi de 0,04 a 0,35 m^{-1} , como já visto na Seção 4.4. Neste período, a grande maioria dos espectros (43, de 47) apresentou elevada absorção no ultra-violeta (UV), com pico centrado em 330 nm (não mostrado) (ver Fig. 16a). A Figura 17a apresenta os espectros referentes ao cruzeiro Patex III, no qual os valores absolutos de absorção contrastaram com os do primeiro período, sendo entre 0,013 a 0,18 m^{-1} , em 440 nm (Seção 4.4.). Nesta figura, notam-se também valores relativamente altos de absorção na faixa UV em vários espectros, porém bem menores em relação à absorção na faixa do azul, ao contrário do visto para o Patex II (Fig. 16a). A leitura destes espectros só foi realizada até 350 nm, não sendo possível constatar o centro do pico de absorção nesta faixa. Chama-se atenção para a menor definição dos picos de absorção nos espectros de menor magnitude, provavelmente relacionada com altos ruídos

instrumentais e incertezas estatísticas na correção beta (Mitchell, 1990). Os espectros médios e dos respectivos desvios-padrão dos dois períodos se encontram nas Figuras 16b e 17b, respectivamente.

Espectros de absorção absolutos exibem dois tipos distintos de variabilidade, referentes à magnitude (amplitude) e ao comportamento (forma) espectral e, portanto, os espectros dos desvios-padrão calculados para os apresentados nas Figuras 16a e 17a combinam os dois efeitos. Assim, a semelhança entre estes e os espectros médios respectivos indica que a variação na concentração dos pigmentos e o efeito ‘pacote’ dos mesmos dominam o sinal da variabilidade.

As fontes de variabilidade na magnitude são aquelas que contribuem para mudanças no coeficiente de absorção espectral médio e, ao normalizar os espectros por tal parâmetro, remove-se o efeito da concentração dos pigmentos, permitindo analisar apenas a variabilidade no comportamento espectral (e.x. Roesler *et al.*, 1989; Ciotti *et al.*, 2002).

4.6.2. Espectros normalizados de absorção do fitoplâncton

Cada espectro de absorção foi normalizado pelo respectivo valor médio espectral dos coeficientes de absorção, entre 400 e 700 nm, aqui definido como $\langle a_{\text{fito}} \rangle$ (m^{-1}), designado como um índice ótico de biomassa (*optical-biomass index*) com aplicação em modelos de produção primária (Kyewalyanga *et al.*, 1997). Visto que não foram notadas diferenças consideráveis entre amostras superficiais, de cinco metros (no caso do Patex III) e dos picos sub-superficiais de fluorescência, os espectros não foram diferenciados por profundidade.

Todos os espectros normalizados do Patex II se encontram na Figura 18a. Os espectros de menor amplitude na faixa azul apresentaram um pico adicional centrado em 412 nm. A maior variabilidade na forma espectral, constatada ao comparar o espectro médio com o do respectivo desvio-padrão, coincide com a região em torno dos picos de absorção no azul (~440 nm) e no vermelho (~675 nm) e de pigmentos acessórios (entre 440 e 490 nm) (Fig. 18b). O pico no espectro do desvio-padrão é verificado em 457 nm e um pico pronunciado aparece entre 500 e 550 nm.

Após a normalização dos espectros absolutos do Patex III (Fig. 19a), verifica-se menor variabilidade no comportamento espectral, comparando-se com a mesma do Patex II (Fig. 18a). Entretanto, verifica-se distinção entre alguns espectros, que apresentam menor absorção relativa entre 440 e 490 nm, bem como maior entre 505 e 560 nm e importante variabilidade entre 570 e 600 nm (Fig. 19a). Para o período, não foram constatados picos centrados em 412 nm, como vistos no Patex II. O espectro normalizado médio e do respectivo desvio-padrão estão dispostos na Figura 19b, com o maior pico do último encontrado em 463 nm. Além disso, diferencia-se do observado para o Patex II (Fig. 18b), com picos mais pronunciados na faixa verde e na porção inicial do azul.

Pela variação devido à concentração de pigmentos ter sido retirada pela normalização (Figs. 18 e 19), a variabilidade no comportamento espectral remanescente com a normalização é originada tanto pelo efeito ‘pacote’, uma função do tamanho celular, quanto da composição dos pigmentos acessórios, sendo a importância do último efeito sugerida pelo fato de os picos dos desvios-padrão, de ambos os períodos, não corresponderem ao pico de absorção do azul (em torno de 440 nm).

Apesar da potencial influência de diferentes pigmentos acessórios sobre os espectros de absorção, o tamanho celular do grupo dominante tem sido documentado como o principal fator para explicar as mudanças no comportamento espectral da absorção nas comunidades fitoplanctônicas (Bricaud *et al.*, 1983; Sathyendranath *et al.*, 1987; Babin *et al.*, 1993; Bricaud *et al.*, 1995; Ciotti *et al.*, 2002; Bricaud *et al.*, 2004). A determinação das contribuições relativas de três classes de tamanho celular sobre a biomassa fitoplanctônica (concentração de clorofila-a) total, apresentada na Seção 4.3., permitiu o agrupamento dos espectros segundo o tamanho predominante em cada amostra e a visualização da importância do efeito sobre a forma dos mesmos.

4.6.3. Efeito do tamanho celular dominante sobre o comportamento espectral de absorção do fitoplâncton

A influência do tamanho celular sobre os espectros de absorção da luz pelo fitoplâncton foi investigada através de agrupamentos dos mesmos de acordo com a classe de tamanho dominante em cada amostra. Aqui, a fração foi assumida como dominante ao contribuir com mais de 50% da biomassa total, ou seja, sobre a [cla-a] total (ver Seção 4.3.). Vale notar, porém que, nos espectros correspondentes às frações maiores dominantes, existe a influência das menores classes de tamanho, ainda que com menor contribuição. Note que os espectros apresentados nessa análise já foram dispostos nas Figuras 18a e 19a. Porém, os espectros correspondentes às amostras nas quais o fracionamento da clorofila-a não foi efetuado não estão incluídos nesta seção.

A Figura 20 apresenta os espectros médios dos coeficientes normalizados ($a_{\text{fito}}(\lambda)/\langle a_{\text{fito}} \rangle$) referentes a cada fração de tamanho dominante de tamanho para o

conjunto de dados do Patex II. Como já visto (Seção 4.3.), o microplâncton foi o grupo dominante na maioria das estações amostradas no período. Apesar do maior número de espectros ($n=29$), o grupo apresentou a menor variabilidade entre os mesmos, com apenas três espectros distintos do padrão geral, ao passo que os espectros correspondentes às duas menores frações de tamanho (nano, $n=7$ e picoplâncton, $n=4$) evidenciaram maior variabilidade na faixa do azul (não mostrado). A forma espectral dos grupos distintos se mostra similar na porção referente ao pico do azul, com diferença apenas em magnitude. Comparativamente, observa-se um achatamento relativo do espectro (ou seja, menor razão azul/vermelho) correspondente ao microplâncton, sendo menor a diferença entre os dois grupos de menores organismos, notada apenas na faixa do pico do azul. O pico centrado em 412 nm é mais evidente para o grupo de maior tamanho, como já constatado na Figura 18a, onde esses picos são observados nos espectros de menor amplitude no azul. Note certa semelhança entre os espectros médios correspondentes à dominância do nano e picoplâncton com o espectro médio referente ao Patex III (Fig. 19b). O mesmo desvio-padrão apresentado na Figura 18b está inserido na Figura 20 e indica que o tamanho celular dominante explica muito da variabilidade na forma espectral correspondente a toda a comunidade, no caso do grupo de espectros do Patex II.

Apenas para o Patex II, o mesmo procedimento utilizado para separar as frações de concentração de clorofila-a por tamanho foi utilizado para separar a absorção do material particulado. Nesse caso, foram diferenciadas somente as frações de tamanho das células menores e maiores que 20 μ m. Dessa forma, pode-se comparar o comportamento espectral da absorção do fitoplâncton para cada fração, sem a influência da outra (não mostrado). Foi verificado que as diferenças são similares às aquelas

verificadas através do agrupamento dos espectros de acordo com a fração de tamanho dominante (rever Figura 20).

Durante o Patex III, tanto o picoplâncton quanto o microplâncton não apresentaram dominância nas estações nas quais a informação de tamanho foi disponível (ver Seção 4.3.) segundo o critério adotado. Pelo mesmo, todos os espectros normalizados ($a_{\text{fito}}(\lambda)/\langle a_{\text{fito}} \rangle$) referentes ao segundo cruzeiro, apresentados na Figura 19a, correspondem à dominância do nanoplâncton. Visto que a contribuição do picoplâncton foi considerável para o período (5 – 42%), investigou-se o efeito da importância do grupo, distinguindo os espectros sobre os quais a contribuição do picoplâncton correspondeu a 30% ou mais. Vale ressaltar que, no período, a contribuição relativa média do microplâncton sobre a biomassa total foi de apenas 10% (Seção 4.3.), sugerindo que o efeito da fração sobre os espectros não seria relevante. Contudo, a diferenciação dos espectros através do agrupamento de acordo com uma importante contribuição do picoplâncton não evidenciou diferença no comportamento em relação com aqueles em que a contribuição do menor grupo não foi importante (não mostrado). Assim, o comportamento espectral do desvio-padrão constatado para os espectros do Patex III (Fig 19) não é explicado principalmente por variações no tamanho dominante, como o foi para o Patex II (Figs. 20), sugerindo, para o segundo cruzeiro, uma influência relativa maior do efeito da composição pigmentar sobre a variabilidade do período.

4.6.4. Estimativa de um fator de tamanho (S_f) para os espectros de absorção do fitoplâncton

A absorção do fitoplâncton foi parametrizada usando dois espectros extremos representativos do comportamento espectral para as menores (picoplâncton) e as maiores células (microplâncton) e um fator de tamanho, S_f (rever Seção 3.3.3.1.). Através de uma rotina de mínimos quadrados para ajustar os espectros normalizados observados, todos os espectros foram bem “reconstruídos” ($r^2 > 0,9$). Alguns exemplos dos espectros observados e ajustados (usando a Equação 9) estão apresentados na Figura 21. Vale notar os resíduos em bandas, como no início da faixa azul, em espectros com dominância de menor tamanho e como entre 455 e 490 nm, observado no ajuste de muitos espectros, nos dois períodos, correspondem a faixa de maior variabilidade (Figs. 18b e 19b). Particularmente no Patex II, estes resíduos na faixa final do azul foram verificados na maioria dos espectros, na qual os valores foram subestimados pelo modelo, o que também ocorreu em muitos espectros referentes ao Patex III (Fig. 21).

Os valores médios e respectivos desvios-padrão do parâmetro S_f estão dispostos na Figura 22, com separação por transecto. Os valores referentes ao Patex II são estatisticamente menores (Teste t), com média de 0,4, em contraste com os maiores valores no Patex III (valor médio de 0,7). No último período, foi notada também uma menor variação entre os transectos (com exceção aos menores valores no transecto mais ao sul), bem como dentro dos mesmos.

4.7. Relação entre o coeficiente de atenuação, $c_{\text{part}}(660)$, e a concentração de clorofila-a

A atenuação pelo componente particulado ($c_{\text{part}}(660) = a_{\text{part}}(660) + b_{\text{part}}(660)$, onde b_{part} representa o coeficiente de espalhamento das partículas) é essencialmente determinada pelas propriedades de espalhamento já que, a absorção pelo material particulado e dissolvido contribui muito pouco nessa faixa espectral (Loisel e Morel, 1998). Uma vez que atenuação devido à água do mar pura [$c_{\text{ag}}(660)$] é subtraída [$c_{\text{part}}(660) = c(660) - c_{\text{ag}}(660)$], o coeficiente de atenuação é principalmente devido ao espalhamento pelas partículas (~97%, Bricaud *et al.*, 1988; Loisel e Morel, 1998; Loisel *et al.* 2007), sendo o coeficiente um índice de concentração de partículas.

Loisel e Morel (1998) revisaram as relações entre os coeficientes de espalhamento (c_{part} ou b_{part} , em 660nm) e a [cla-a], a partir de grande conjunto de dados coletados em águas do caso I e em comparação com estudos anteriores (Gordon e Morel, 1983, Voss, 1992). Nossas análises podem ser, assim, comparadas com este estudo, aqui referido como LM98.

Aqui, foram plotados os valores de $c_{\text{part}}(660)$ como função da [cla-a], não se distinguindo transectos e camadas (Fig. 23). Na mesma figura está apresentada a relação de Loisel e Morel (1998) (linha contínua). Apesar da dispersão relativamente grande dos dados para ambos os cruzeiros, notam-se magnitudes maiores de atenuação, para dado teor de clorofila-a, no verão. Para cada conjunto geral dos dados, foram obtidos:

$$\text{Patex II} - c_{\text{part}}(660) = 0,358[\text{cla-a}]^{0,573}, r^2=0,67 \text{ e } N= 147 \quad (13')$$

$$\text{Patex III} - c_{\text{part}}(660) = 0,166[\text{cla-a}]^{0,698}, r^2=0,74 \text{ e } N= 167 \quad (13'')$$

$$\text{LM98} - c_{\text{part}}(660) = 0,189[\text{cla-a}]^{0,751}, r^2=0,60 \text{ e } N= 2.787. \quad (13''')$$

onde LM98 referencia o trabalho de Loisel e Morel (1998).

Assim, um aumento monotônico de $c_{\text{part}}(660)$ foi mais evidente no cruzeiro de primavera. No verão, a tendência não-linear da relação também foi revelada, mesmo com os menores valores relativos de clorofila-a do período (Fig. 23).

5. DISCUSSÃO

5.1. Concentração de clorofila-a total e fracionada

Para o Patex II, a identificação dos organismos em superfície indicou a abundância de diatomáceas de tamanho grande (principalmente *Thallasiosira* sp) e de grandes dinoflagelados, sobretudo Gymnodiniales (Comin e Garcia, em prep.). A fração de tamanho intermediária consistiu de pequenas diatomáceas, flagelados e *Phaeocystis* (Comin e Garcia, em prep.), grupo que também foi importante na fração do microplâncton, devido à sua característica de formação de grandes colônias, como visualizado, por microscopia, através de algumas amostras *in vivo*, em momentos subsequentes à coleta. No Patex III, a identificação dos organismos em alguns pontos de coleta indicou a dominância de nanoflagelados, como criptofíceas (R. Comin, com. pess., 2008). Análises por citometria de fluxo evidenciaram a dominância, em número, da cianobactéria *Synechococcus* (picoplâncton), em todos os pontos amostrados (M. Tenório, com. pess., 2007).

A diferença nos valores de [cla-a] superficiais e de picos de fluorescência, entre os períodos aqui amostrados (0,92 a 12,05 mg.m⁻³ na primavera; 0,9 a 2,53 mg.m⁻³ no verão tardio), bem como a caracterização da abundância e dominância dos principais grupos, revelam o padrão sazonal clássico de produção primária nas regiões de médias latitudes, fortemente relacionado com mudanças na estabilidade vertical da coluna de água, que controla principalmente a disponibilidade de luz, na primavera, e de nutrientes no verão. Na primavera, a termoclina sazonal se desenvolve, estratificando as águas superficiais e favorecendo as florações, caracterizadas pelo predomínio de

diatomáceas e grandes dinoflagelados. As concentrações relativamente baixas de nitrato (aproximadamente 1,5 a 7 μM ; R. Polery, com. pess., 2007) comparadas às determinadas por Romero *et al.* (2006) no início da estação ($> 10 \mu\text{M}$) e razão molar Si:N ($< 0,5$; Polery, com. pess., 2007) nas camadas superficiais do período indicam estágio intermediário ou avançado das florações e provável limitação para diatomáceas. No verão tardio, as baixas concentrações de clorofila-a, pouco menores do que as médias de concentração estimadas pelos mesmos autores para toda a estação (2-3 mg.m^{-3}), associadas à predominância dos menores organismos (dominância de nanoflagelados) e depleção de nutrientes na camada eufótica, indicam um estágio avançado no ciclo de desenvolvimento da comunidade.

Os níveis de biomassa fitoplanctônica aqui encontrados estão de acordo com caracterizações sazonais realizadas na região, apresentadas por diversos autores. Rivas *et al.* (2006), através de médias climatológicas mensais de imagens do sensor *SeaWiFS*, apresentaram a evolução sazonal de concentração de clorofila-a na plataforma Patagônica interna e externa. Na proximidade do talude, as águas costeiras subantárticas encontram as águas mais frias, mais salinas e ricas em macronutrientes da Corrente das Malvinas (CM), principalmente nitrato, como constatado por Carreto *et al.*, (1995), produzindo uma frente termohalina, a frente da quebra de plataforma. Nestas águas da CM enriquecidas, mas fortemente turbulentas, a produção fitoplanctônica é limitada pela mistura profunda durante o inverno (Brandini *et al.*, 2000). Sendo assim, os níveis de biomassa se elevam a partir de setembro, caracterizando a floração de primavera, até março (Rivas *et al.*, 2006). Segundo a descrição dos mesmos, dois processos levam a interpretar os altos níveis de biomassa observados: (1) o desenvolvimento da termoclina sazonal, que mantém as águas superficiais adequadamente iluminadas e (2) o

suprimento de nutrientes da frente da quebra de plataforma (ver também Garcia *et al.*, 2008). Visto que as elevadas concentrações do fitoplâncton nunca se estendem mais ao norte do ponto máximo alcançado pela Corrente das Malvinas (~39°S, rever Fig. 2), Podestá (1997) relaciona o fenômeno às águas ricas desta corrente.

Segundo Romero *et al.* (2006) o decréscimo dos valores na primavera tardia, associado à persistência dos valores altos no talude, sugere um suprimento efetivo de nutrientes nas camadas superiores. Outros diversos estudos sugerem que a manutenção dos altos níveis relativos de biomassa no verão seriam mantidos por injeções parciais de nutrientes, provavelmente através de mecanismos de mistura horizontal, por vórtices e vertical, por intensas correntes de maré (Romero *et al.*, 2006), além de por processos de ressurgência propostos por Brown e Podestá (1997). Recentemente, porém, Matano e Palma (2007) descreveram, por modelagem, os processos que resultariam em ressurgência na quebra de plataforma. De acordo com o estudo, o regime de ressurgência na região seria controlado pela magnitude do fluxo no talude, e não pela circulação da plataforma. Assim, o fenômeno ocorreria em situações de intensa mistura, sendo improvável a ocorrência do processo no verão tardio, período de nossa segunda amostragem, referente ao enfraquecimento da CM. De fato, a verificação de aumento em biomassa do nanoplâncton com a [cla-a] total no segundo cruzeiro, contraria o conceito de adição de células maiores com o aumento do grau de trofia (Yenetsh e Phinney, 1989), podendo refletir injeção de nutrientes não associada à turbulência e, portanto, não resultando em mudança estrutural de tamanho da comunidade (Margalef, 1978). Os altos valores relativos de [cla-a] no verão tardio seriam, então, provavelmente resultado de renovação local dos nutrientes.

O cruzeiro Patex II pôde representar, então, maiores concentrações relativas de [cla-a] na região da quebra de plataforma Argentina, enquanto o Patex III evidenciou níveis representativos de períodos finais das florações fitoplanctônicas na região.

5.2. Absorção da luz pelos componentes óticos

Variabilidade dos componentes óticos

As diferenças sazonais nas magnitudes óticas de absorção foram pronunciadas na região, particularmente referentes à absorção do fitoplâncton e do *cdom*, sendo em menor grau a diferença na contribuição relativa dos detritos sobre a absorção do material particulado total.

No Patex II, altos coeficientes de absorção da luz devido ao fitoplâncton corresponderam a maiores níveis de biomassa fitoplanctônica (clorofila-a) (Seção 5.1). Os coeficientes relativamente constantes de absorção devido aos detritos e ao *cdom* (Figs. 4e, f, i e j), sugerem, para o período de primavera, um *background* do material colorido não-algal, sem dependência com o fitoplâncton (Figs. 11 e 15). No geral, o último foi dominante sobre a absorção do período (Fig. 6).

No verão, uma maior heterogeneidade foi verificada quanto à contribuição dos componentes óticos na repartição da absorção (Fig. 6). Apesar da alta variabilidade em superfície, tanto em magnitude quanto na sua contribuição relativa no compartimento particulado (Fig. 4g) e não-algal (Fig. 5c), os detritos apresentaram menor importância na propriedade ótica. Dada a pequena variação nos valores de absorção do fitoplâncton entre as profundidades e os pontos amostrados, a variabilidade na absorção para o

período (Fig. 6) pode ser atribuída à variação na contribuição devido ao material dissolvido (*cdom*), vista sua maior variabilidade entre as profundidades e em cada transecto (Figs. 4i e 4j).

Detritos

Os intervalos de valores de $a_{\text{det}}(440)/a_{\text{part}}(440)$ nos dois períodos (média idêntica de 17%, para cada período, Tab. 2) são consistentes com o observado em estudos abrangentes a várias regiões oceânicas de médias latitudes e que enfatizam que a proporção dos detritos sobre a absorção do material particulado total não exhibe alguma tendência com a concentração de clorofila-a (Cleveland 1995, Bricaud *et al.*, 1998), o que é esperado, considerando a complexidade dos fatores que controlam as interações entre os dois componentes.

Em regiões oceânicas, importantes fontes de detritos são os restos de material de egestão do zooplâncton (Buck e Newton, 1995; Gowing e Silver, 1985), cromóforos associados a bactérias e macromoléculas associadas ao fitoplâncton (Kiefer *et al.*, 1990). Independentemente da fonte, o acúmulo dos cromóforos nas camadas superficiais da coluna de água depende da dinâmica das partículas (processos de produção e remoção) e do grau com que as moléculas absorptivas estão sujeitas a processos de degradação fotoquímicos e biológicos (Nelson e Michaels, 1996).

Os valores consistentemente baixos de absorção dos detritos no pico de fluorescência, (Fig. 4f), ao mesmo tempo em que a [cla-a] pouco diferiu entre estas e a superfície, reforçam a falta de correlação entre a biomassa do fitoplâncton e a concentração do material particulado não-algal, sugerindo o controle de outros

processos, físicos, biogeoquímicos ou biológicos sobre sua distribuição. As maiores concentrações de detrito em superfície de ambos os períodos podem refletir um maior grau de senescência das células do fitoplâncton, em comparação às das profundidades abaixo, cujas populações seriam mais novas.

A hipótese de que a proporção da absorção pelos detritos aumenta conforme a concentração da clorofila-a diminui (Morel, 1988; Gordon, 1989) não é corroborada pelos dados aqui obtidos. Pelo contrário, uma tendência de aumento do material é notada com o pigmento, na primavera, ao passo que, no verão, nenhum padrão é evidente. De fato, ciclos sazonais do crescimento do fitoplâncton, senescência, decaimento e herbivoria podem influenciar o estoque do material particulado não-algal, mascarando a simples tendência de aumento relativo desse material conforme a biomassa fitoplanctônica diminui (Cleveland, 1995). Mitchell e Kiefer (1988) notaram um acúmulo sazonal de detrito (primavera ao outono) em águas superficiais do Pacífico Norte e propuseram que isso refletiria o estado trófico da comunidade do microplâncton. Assim, o desenvolvimento sazonal de uma comunidade dominada pela fração de maior tamanho (Patex II, em nosso caso) resultaria em um aumento na produção de detritos biogênicos, podendo explicar, em parte, a maior variação da contribuição deste componente para dada [cla-a], no período seguinte (Patex III, Figs. 11a e 11b). Como notado, diversas tendências podem ser verificadas entre o componente particulado não-algal e a biomassa fitoplanctônica, dependendo da dinâmica do ambiente. Modelos bio-ópticos para a região devem, portanto, parametrizar esse componente de forma independente e medidas relacionadas a estas partículas são necessárias para a interpretação das informações derivadas por sensoriamento remoto,

principalmente devido a seu papel sobre o retro-espalhamento (Green *et al.*, 2003; Stramski *et al.*, 2004).

Comportamento espectral dos detritos

Os valores do parâmetro que descreve o comportamento espectral dos detritos (S_{det}) aqui verificados (valor médio de $0,011 \text{ nm}^{-1} \pm 0,002$ na primavera e de $0,009 \text{ nm}^{-1} \pm 0,002$, no verão) apresentaram pequena variação e correspondem a valores reportados na literatura. Na região de ressurgência do Peru, Bricaud *et al.*, (1990) observaram valor médio e desvio-padrão do parâmetro praticamente idênticos aos aqui reportados ($0,0109 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0019$). Referente à grande base de dados de Bricaud *et al.* (1998), foram apresentados valores de S_{det} , correspondentes ao intervalo de valores de [cla-a] entre 1 a 10 mg.m^{-3} . O valor médio de S_{det} foi de $0,010 \text{ nm}^{-1} (\pm 0,001)$, também em concordância com os reportados por Roesler *et al.*, (1989) e por outros compilados em estudos anteriores ($S_{det}=0,011 \pm 0,002 \text{ nm}^{-1}$, em ambos os casos). Apesar da sua pequena variabilidade relativa, o parâmetro pode fornecer informações relevantes quanto à origem do material particulado não-algal.

A tendência de maiores valores na primavera (Figs. 7a e 7b), apesar de significativa apenas em superfície, pode evidenciar uma maior contribuição de partículas inorgânicas (Bukata, 1995) no período. A biomassa de diatomáceas deve ser uma considerável fonte de detritos no período, cuja grande fração corresponderia à sílica. Apesar dos valores de $a_{det}(440)$ terem sido bem mais variáveis e, em geral, maiores em superfície (Fig. 4e), em ambos os períodos, as maiores variações do parâmetro espectral foram notadas nas profundidades de pico de fluorescência (Fig. 7b)

refletindo, provavelmente, uma maior heterogeneidade do material. A proximidade da base das camadas de mistura com as respectivas profundidades de pico de fluorescência (não mostrado) sugere que um componente importante da população de partículas nestas deva ser material sedimentado a partir da camada superficial, sendo importantes áreas de remineralização.

Material orgânico dissolvido colorido (cdom)

O material orgânico dissolvido colorido (*cdom*) compreende as substâncias absorptivas que ultrapassam um filtro de 0,2 μm de porosidade (Bricaud *et al.* 1981; Carder *et al.* 1991; Nelson e Siegel, 2002; Blough e DelVecchio, 2002) e um comprimento de onda no azul é utilizado para caracterizar a concentração do material (geralmente 440 ou 443 nm). Este compreende uma mistura complexa de componentes orgânicos, cada um com tempos diferentes de renovação. O *cdom* representa uma pequena fração do carbono orgânico dissolvido, COD (ex: Vodacek *et al.*, 1997; Siegel *et al.*, 2002) mas, a partir de relações empíricas, pode- estimar concentrações de COD a partir de coeficientes de absorção do *cdom* que, por suas vez, podem ser estimados através de modelagem (Carder *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2002; Siegel *et al.*, 2002; 2005). Há muito tempo, o material é conhecido por ser um componente importante nos ecossistemas costeiros devido às fontes terrestres sendo, portanto, sua concentração uma função da salinidade ou do volume de água doce (Vodacek *et al.* 1997; Blough e DelVecchio, 2002).

No ambiente oceânico, sem influência de fontes terrestres, o *cdom* é derivado de fontes marinhas, como os produtos de decomposição a partir da produtividade marinha,

como reações fotoquímicas de redução-oxidação, produção microbiana, processos biológicos tais como lise e degradação celular, exudação e pastagem (ex: Bricaud *et al.*, 1981), bem como por ressurgência.

Recentemente, a distribuição superficial de *cdom* tem sido estimada em escalas globais através de dados de satélite (Siegel *et al.*, 2002, 2005). De acordo com estas análises, a distribuição oceânica apresenta grande variação sazonal e interanual, bem como regional. A ciclagem deste material dissolvido em oceano aberto é um processo local, onde sua produção biológica líquida é controlada por perdas devido à foto-oxidação (Vodacek *et al.*, 1997), sendo um componente crítico em diversos foto-processos marinhos. Por exemplo, reações foto-químicas mediadas por *cdom* exercem papel importante na ciclagem biogeoquímica de carbono, enxofre e de outros componentes, além de serem fontes e seqüestradores de vários gases traços atmosféricos (ex: Miller e Zepp, 1995, Moran e Zepp, 1997). Finalmente, a absorção da luz pelo *cdom* é importante na determinação da quantidade e qualidade espectral da luz disponível para os foto-processos marinhos e, especialmente, controla a incidência de radiação ultra-violeta nos oceanos (ex: Korshin *et al.* 1997; Schwarz *et al.*, 2002), que tem impacto sobre a produtividade microbiana e do fitoplâncton e, portanto, reforçando seu efeito sobre os ciclos biogeoquímicos (McCarthy *et al.* 1997, Carpenter *et al.* 1998).

Nas águas da quebra da plataforma Patagônica, fontes terrestres de *cdom* devem ser pequenas, e misturas profundas no período de inverno (Carreto *et al.*, 1995) podem limitar o acúmulo do material dissolvido com longo período de renovação, podendo resultar em uma concentração relativamente constante, independente da concentração de clorofila-a (Bricaud *et al.*, 1981). Nos períodos avaliados aqui, entretanto, nota-se uma importante flutuação sazonal do material, que não covaria com as concentrações de

clorofila-a (Fig. 15). A concentração relativamente constante do material na primavera (Figs. 4a e 4b), apesar do grande intervalo respectivo do pigmento (Fig. 15) sugere que este material não é produzido diretamente pelo fitoplâncton durante a floração do período. Contudo, os altos níveis de irradiância verificados na estação em pontos ocupadas em torno do meio do dia ($\approx 1200 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, em comparação com $\approx 900 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, no verão tardio) deve exercer importante papel na depleção do material que possa ser produzido nas camadas superiores. Além disso, a Patagônia é uma área temporalmente influenciada pelo vórtice polar Antártico e, assim, afetada por massas de ar com baixos teores de ozônio durante outubro-novembro, em eventos de duração variável (Orce e Helbling, 1997; Pérez *et al.*, 1998). Altos níveis de radiação ultra-violeta e de PAR (*Photosynthetic Active Radiation*) já foram observados em corpos de água na região, particularmente na primavera (Pérez *et al.*, 1998), os quais devem potencializar a foto-oxidação durante a período. De fato, Bricaud *et al.*, (1981) demonstraram que radiação intensa nesta faixa espectral reduziram a absorção de *cdom*, em 300 nm, em cerca de 75%, indicando que uma fração do material é potencialmente sensível a foto-degradação.

Altos valores relativos de *cdom* no verão corresponderam aos menores níveis de biomassa (Fig. 15). Isto é consistente com a hipótese de que o material é um produto da decomposição da biomassa do fitoplâncton de períodos anteriores (Bricaud *et al.*, 1981; Nelson *et al.*, 1998). Estudos recentes referentes à absorção da luz pelo *cdom* para águas oceânicas sugerem que, tanto em escalas sazonais quanto regionais, há uma ausência de correlação entre as assinaturas óticas do componente e a biomassa fitoplanctônica (Siegel e Michaels, 1996, Vodacek *et al.*, 1997, Nelson *et al.*, 1998). Processos decorrentes da alta produtividade na região (pastagem, regeneração de nutrientes,

exudação pelo fitoplâncton) devem exercer papel fundamental na produção do material em menor escala temporal. Nelson *et al.* (1998) examinaram a natureza e dinâmica das variações dos componentes não-algais no Mar do Sargasso. A absorção pelo *cdom* não exibiu tendências temporais ou por profundidade com a concentração de clorofila-a. Particularmente, valores de $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ foram baixos durante a floração de primavera, quando a concentração do pigmento e os coeficientes de absorção do material particulado foram máximos, aumentando ao longo do tempo, com início de declínio no verão. Este declínio em superfície foi coincidente com o máximo sazonal de irradiância, estratificação e profundidade mínima da camada de mistura. Além disso, grande parte da produção de *cdom* no verão ocorreu em maiores profundidades, vista a redução do material ao longo do tempo, em superfície. Vale ressaltar então, nossos altos valores relativos de *cdom*, no Patex III, realizado durante o verão tardio (fim de março) quando devemos também esperar depleção do material, ao menos superficial, devido à foto-oxidação. Todavia, pela falta de observações no período intermediário dos cruzeiros, não temos informação da evolução temporal dos níveis de *cdom*.

Comportamento espectral do cdom

Nossos valores que descrevem o comportamento espectral do *cdom* também estão de acordo com trabalhos anteriores. Valores de S_{cdom} entre 0,014 e 0,015 nm^{-1} são considerados típicos pela literatura (Bricaud *et al.*, 1981). Na primavera, nosso valor médio geral de S_{cdom} foi de 0,015 nm^{-1} ($\pm 0,004$) e, no verão, foi verificada a média de 0,012 nm^{-1} ($\pm 0,004$). Vale notar, porém, que diversos trabalhos relatam valores médios variáveis, como revisado por Twardowski *et al.* (2004). De fato, apesar de certas

diferenças que parecem ocorrer regionalmente, a variabilidade geral observada por Babin *et al.* (2003), através de análise de um extenso banco de dados de diversas áreas costeiras da Europa foi, relativamente pequena. Os mesmos autores salientaram a vantagem do estudo ao obter tais estimativas, pelas medidas e análises terem sido realizadas através exatamente de mesmos procedimentos, para todas as amostras. O grande intervalo relativo de S_{cdom} reportado pela literatura pode estar relacionado, parcialmente, com o fato de que vários métodos foram utilizados para medir $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ e para derivar S_{cdom} (ajuste instrumental, intervalo espectral considerado, correção da *baseline*, procedimento de ajuste; rever Seção 3.3.3.2). De fato, através de diferentes ajustes e intervalos espectrais, Twardowski *et al.* (2004) comprovaram que a maioria da variabilidade nas estimativas pretéritas de S_{cdom} pode ser amplamente explicada por diferenças no intervalo espectral considerado para o ajuste. Segundo os mesmos, desde que este seja sempre o mesmo, o parâmetro pode ser um importante descritor da composição do *cdom*.

Valores do parâmetro têm sido reportados com dependências da proporção relativa dos diferentes constituintes do *pool* de *cdom* (Carder *et al.*, 1989, Roesler *et al.*, 1989; Kirk, 1994). Carder *et al.* (1989) observaram valores de S_{cdom} que variaram entre 0,011 e 0,017 nm^{-1} , com os maiores valores de águas superficiais oligotróficas, relacionadas com grandes frações de ácidos fúlvicos, e os menores valores em áreas de florações senescentes, como também apresentado por Green e Blough (1994). Como proposto por Twardowski e Donaghay (2002), os maiores valores de S_{cdom} encontrados em águas oceânicas, em comparação com os de áreas costeiras, deve ser resultado do efeito cumulativo da foto-degradação, em contraste com o antes proposto, ou seja, como uma mudança na assinatura espectral devido às fontes diferentes do material. Além

disso, o comportamento espectral do material tende a ser maior na superfície, em relação a maiores profundidades, resultante das alterações químicas sofridas pelo material devido à foto-oxidação.

Apenas em superfície, os valores de S_{cdom} diferiram estatisticamente entre os períodos, sendo maiores na primavera. Isto, associado à correlação negativa entre o parâmetro e a magnitude de $a_{\text{cdom}}(\lambda)$ (Fig. 8), evidencia a foto-oxidação como um regulador importante das concentrações de *cdom* na região, como já discorrido anteriormente.

Comportamento espectral do cdm

Roesler *et al.* (1989) computaram comportamentos médios espectrais (S) de $0,016 \text{ nm}^{-1}$ ($\pm 0,002$) para *cdom* e $0,011 \text{ nm}^{-1}$ ($\pm 0,002$) para os detritos, com base em valores da literatura representantes de uma variedade de águas costeiras e oceânicas, consistente com nossas tendências de maiores valores referentes ao comportamento espectral do *cdom*, mas com maior variação observada no segundo material. Segundo Carder *et al.*, (1989), valores de S_{cdom} decrescem com o aumento do peso molecular. Nelson e Guarda (1995), ao verificarem o mesmo padrão, discutiram que, se analogamente, isto seja verdadeiro para os cromóforos orgânicos particulados, os menores valores relativos de S_{det} sugerem que os cromóforos detríticos estão associados com componentes de maior peso molecular e maior complexidade estrutural que os cromóforos do material dissolvido.

Apesar da variável contribuição dos detritos sobre a absorção do material não-algal total (detritos + *cdom*) em superfície, principalmente no verão (Fig. 4g), os valores

de S_{det} apresentaram pequena variação (Fig. 7a) indicando que a variabilidade superficial de S_{cdm} (Fig. 7e) foi, principalmente, devido à variação de S_{cdom} (Fig. 7c). Mesmo com a maior contribuição de a_{det}/a_{cdm} na primavera, em sub-superfície (Fig. 4d), os valores de S_{cdm} não apresentaram diferença entre os períodos (Fig. 4f), nem mesmo entre as profundidades, dentro de cada período. Nestas camadas, tanto S_{det} quanto S_{cdom} contribuíram para a variabilidade de S_{cdm} e, portanto, nenhuma tendência sazonal, ou entre as diferentes profundidades, foi evidente para o parâmetro espectral (Figs. 7e e 7f).

Covariação entre os componentes óticos

Através da aplicação de modelo semi-analítico sobre imagens do sensor *SeaWiFS*, Siegel *et al.* (2002) caracterizaram a distribuição superficial global dos coeficientes de absorção devido ao material orgânico dissolvido e detritico (*cdm*), por não ser possível diferenciar os dois componentes por rotinas básicas. No entanto, análise de um extenso banco de dados *in situ* indicou que os detritos consistem uma pequena porção de *cdm*. Contudo, nossos dados superficiais revelaram participação importante dos detritos sobre a absorção do material não-algal na primavera, dada a certa covariação positiva entre valores de $a_{det}(440)$ e a concentração de clorofila-a, ao mesmo tempo que ocorreram baixos valores de $a_{cdom}(440)$. Já no verão, a menor contribuição dos detritos sobre o componente não-algal (cerca de 30%) foi resultado dos maiores valores de $a_{cdom}(440)$, já que as magnitudes de $a_{det}(440)$ pouco diferiram entre os períodos. É importante notar a diferença entre superfície e as profundidades de pico de fluorescência. A variabilidade nos valores de magnitude, tanto dos detritos quanto do

cdm , foram consideravelmente mais variáveis em superfície (Fig. 4e e 4i). Além disso, os valores de $a_{cdm}(440)$ na profundidade de pico, no verão, resultaram em contribuições relativas devido aos detritos de cerca de 10% (Fig. 4d).

Como já visto, a variação da contribuição relativa dos detritos sobre a absorção do material não-algal na faixa azul, tanto entre as camadas dentro de certo período, quanto entre os cruzeiros foi, principalmente, devido às variações no compartimento dissolvido (Fig. 4g e 4h). Ao considerar também a fração algal, o cdm ultrapassou a participação do fitoplâncton nesta faixa espectral do maior pico do componente, em muitos pontos superficiais no verão (Fig. 6). Contudo, em correspondência aos valores relativamente constantes de cdm na primavera, a contribuição relativa dos detritos sobre cdm foi, no geral, considerável (Fig. 5c e 5d).

Siegel *et al.* (2005) caracterizaram a distribuição superficial global dos coeficientes de absorção devido ao material orgânico dissolvido e detrítico (cdm), através da aplicação de modelo semi-analítico sobre imagens do sensor *SeaWiFS*. Os autores testaram hipóteses de mecanismos reguladores das variações nos dados de reflectância e avaliar a validade da ‘premissa bio-ótica’ (*bio-optical assumption*) para o oceano global, ou seja, que as três propriedades óticas (absorção do fitoplâncton, uma função conhecida da $[cla-a]$, a absorção do material não-algal (cdm) e o retro-espalhamento das partículas (b_{bp})) covariam. Este último está fora do escopo da presente discussão. De forma sucinta, a dependência ou não deste parâmetro com a $[cla-a]$ depende dos fatores ambientais, como grau de irradiância e suprimento de nutrientes, que regulam as razões entre o carbono fitoplanctônico e a concentração do pigmento (Behrenfeld *et al.*, 2005). Assim, em princípio, as propriedades óticas da maioria das áreas oceânicas poderiam ser estimadas a partir das concentrações de clorofila-a (Morel

1988; Morel e Maritorena, 2001). Contudo, Morel *et al.*, (2007) revisaram esta ‘premissa bio-ótica’, ao examinar os desvios no contexto de águas de casos extremos. Os autores concluíram que os desvios em torno das relações bio-óticas médias, baseadas na concentração de clorofila-a, introduzem erros sistemáticos, dependendo da localização (i.e. erros não são aleatórios em dada localidade) e que, em comprimentos de onda menores, a dominância do *cdom* sobre a absorção total pode invalidar a ‘premissa bio-ótica’. Nestes casos, a aplicação de modelagem empírica para estimativa de valores de [cla-a] pode acarretar em erros importantes, necessitando de uma abordagem semi-analítica, através da qual todos os componente óticos são considerados.

Como discutido na Seção 5.1., os altos valores de concentração de clorofila-a na primavera resultam de suprimentos de nutrientes na região da quebra de plataforma, que, provavelmente, estariam associados também a concentrações de *cdom*. No entanto, no geral, a falta de correlação entre a biomassa do fitoplâncton ([cla-a]) e o *cdom* sugere mecanismos diferentes no controle de ambos. Como evidenciado por Siegel *et al.* (2005), em áreas de ressurgência, associados aos maiores níveis de nutrientes, estariam altas concentrações de *cdom*. O suprimento de nutrientes aumentaria os níveis de biomassa, enquanto altos níveis de luz agiriam na redução do material dissolvido, resultando assim, na falta de correspondência entre ambos na primavera. No verão tardio, maiores níveis relativos de *cdom*, provavelmente resultantes da alta produtividade de períodos anteriores podendo explicar, em parte, a falta de correspondência com a biomassa algal.

Relação entre a absorção do material particulado total e a concentração de clorofila-a

A dispersão dos dados de $a_{\text{part}}(440)$ em relação à $[cla-a]$ não é consideravelmente maior que no caso do $a_{\text{fito}}(440)$ na primavera ($r^2=0,60$ e $0,52$, respectivamente), o que é notado para o verão ($r^2=0,58$ e $0,77$, respectivamente) (Figs. 9 e 10). No primeiro cruzeiro, a semelhança entre os expoentes obtidos pelo ajuste sobre os dados de $a_{\text{part}}(440)$ e $a_{\text{fito}}(440)$ indica que, nesse comprimento de onda, a absorção pelos detritos é proporcional à absorção total, independentemente da concentração de clorofila-a, o que também se constata pelos valores de contribuição relativa do componente não-algal, sendo que a proporção da absorção do material particulado devido aos detritos não exhibe alguma tendência com a $[cla-a]$ (Fig. 11a). Por isso, no primeiro período, a natureza não-linear da relação para os dois coeficientes demonstra que o efeito ‘pacote’ é o que determina tal dependência. O mesmo não é observado para os dados do verão, em cuja relação entre a $[cla-a]$ e $a_{\text{det}}(440)/a_{\text{part}}(440)$, constata-se alta variabilidade de valores do coeficiente correspondente a dada concentração do pigmento (Fig. 11a). Neste caso, tanto o fato de a não-linearidade da relação $a_{\text{part}}(440)$ e $[cla-a]$ quanto de a elevada dispersão não permanecerem apenas para $a_{\text{fito}}(440)$ sugerem que, para este período, tal caráter e grande parte da variabilidade na relação da $[cla-a]$ com o material particulado total são determinados pela absorção dos detritos. Vale ressaltar que a relação entre a concentração dos detritos (inferida a partir dos valores de absorção do componente) e a $[cla-a]$ depende do estágio das florações que está sendo avaliado.

Como o fitoplâncton foi o componente dominante sobre a absorção do material particulado total, em ambos os períodos (Figs. 4g e 4h), a relação entre a $[cla-a]$ e $a_{\text{part}}(440)$ é o que explica a diferença entre nossa tendência e a obtida por Bricaud *et al.* (1998) (Fig. 9), como melhor explicado na próxima seção.

Relação entre a absorção do fitoplâncton e a concentração de clorofila-a

Em princípio, a absorção da luz pela clorofila-a é uma função linear de sua concentração, resultando em um coeficiente específico de absorção constante $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ ($a_{\text{fito}}(\lambda)/[\text{cla-a}]$). Entretanto, a absorção pelo pigmento dentro de uma célula pode não apresentar uma dependência direta da concentração do pigmento e, assim, o coeficiente específico de absorção pode não ser constante. Conforme a $[\text{cla-a}]$ por célula aumenta, a eficiência de cada molécula decresce, mudança referida como efeito ‘pacote’ (*packaging effect*, Duyens, 1956). Os coeficientes específicos de absorção variam conforme a variação da concentração interna dos pigmentos, que podem resultar de mudanças na pigmentação devido à foto-adaptação, limitação de nutrientes ou mudanças no volume celular. Em 440nm, carotenóides, clorofilas *b* e *c* e ficobilinas podem contribuir para a absorção, resultando em um aumento no coeficiente específico de absorção, em relação a um dado valor de $[\text{cla-a}]$, com efeito importante na parametrização baseada apenas na concentração do principal pigmento (ex: Lutz *et al.*, 1996). Isso, portanto, explica a escolha de tal comprimento de onda para uma análise do efeito sem, contudo, poder separar a contribuição relativa do efeito ‘pacote’ e dos pigmentos acessórios. A variabilidade destes coeficientes no pico da faixa do vermelho tende a ser menor que a mesma no azul (Bricaud *et al.*, 1988) e os coeficientes específicos são geralmente obtidos também para 676 nm, visto que nesse comprimento de onda a influência de pigmentos acessórios sobre a absorção é pequena (Cleveland, 1995; Lohrenz *et al.*, 2003) e, assim, mudanças no coeficiente específico de absorção nessa faixa podem ser diretamente relacionadas ao efeito ‘pacote’ devido, essencialmente, à concentração de clorofila-a. Vale ressaltar que, em 676nm, o efeito é

menor que em 440nm porque a absorção é menor (Duysens, 1956) e que ausência de não-linearidade e do efeito ‘pacote’ em 676nm não significa, necessariamente, ausência dos mesmos em 440nm (Cleveland, 1995).

É notável, para ambos os períodos de estudo, maior variação em $a^*_{\text{fito}}(440)$ (Fig. 10) em comparação com $a^*_{\text{fito}}(676)$ (Fig. 14), sugerindo influência importante de pigmentos acessórios sobre a variabilidade de $a^*_{\text{fito}}(440)$. Além disso, a não-linearidade nos dois comprimentos de onda sugere um importante grau do efeito ‘pacote’ para a primavera. Por outro lado, a evidência de uma relação quase linear entre $a_{\text{fito}440}$ e [cla-a] no caso do Patex III, bem como uma relação praticamente direta no pico do vermelho sugere, no segundo período, ausência ou independência do efeito com a concentração de clorofila-a, provavelmente pela pequena variação de tamanho celular no Patex III (rever Seção 5.1.).

A discussão dos nossos resultados de $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ será feita em comparação com estudos realizados a partir de grandes bases de dados de várias regiões, através dos quais foram obtidas tendências gerais entre os parâmetros [cla-a] e $a_{\text{fito}}(\lambda)$ (Bricaud *et al.*, 1995, Bricaud *et al.*, 1998, Bricaud *et al.*, 2004, aqui referidos como B95, B98 e B04, respectivamente).

Bricaud *et al.* (1995) analisaram a variabilidade de $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ usando um extenso banco de dados de várias regiões oceânicas, com abrangente intervalo de concentração de clorofila-a (0,02 a 25 mg.m⁻³). Bricaud *et al.*, (1998) acrescentaram um maior número de dados aos analisados em B95, apresentando, também, as relações entre [cla-a] e $a_{\text{part}}(\lambda)$ já comparada com as nossas, na seção anterior, além da obtida entre a concentração do pigmento e $a_{\text{fito}}(\lambda)$. Os valores específicos do coeficiente apresentaram a tendência de decréscimo de águas oligotróficas para eutróficas. Bricaud *et al.* (2004)

analisaram a variabilidade natural entre os mesmos parâmetros, a partir de uma base de dados de *HPLC* (*High Performance Liquid Chromatography*) de várias regiões oceânicas, independente da utilizada em B95 e observaram desvios geográficos e também sazonais, em algumas áreas. No geral, em todas as regiões avaliadas, foram obtidos valores de $a^*_{\text{fito}}(440)$ acima da tendência global apresentada por B95. Os autores verificaram que, apesar das grandes variações encontradas na composição de pigmentos em um estreito intervalo de concentração de clorofila-a, a principal causa de variabilidade geral em $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ resultou do efeito ‘pacote’, devido às variações na estrutura de tamanho das comunidades. Contudo, mesmo com a existência de uma covariação geral entre a concentração de clorofila-a e um índice de tamanho celular, alguns desvios foram verificados.

Os dados do Patex II se aplicam à relação global de B95 em 676 nm (Fig. 14). Isso indica grau semelhante do efeito ‘pacote’ e, portanto, semelhança na estrutura de tamanho das populações no intervalo de [cla-a] correspondente entre os estudos. Assim, os desvios nos nossos dados de primavera em relação à tendência geral de B95 em 440 nm (Fig. 9) podem ser atribuídos à importância de pigmentos acessórios. Em contrapartida, maiores valores relativos à B95 de $a^*_{\text{fito}}(440)$ encontrados por Bricaud *et al.* (2004) na área de ressurgência da Corrente de Benguela, com correspondente dominância do microplâncton, foram explicados pelos menores índices de tamanho (25 – 40 μm), em comparação com outra área de ressurgência com o mesmo intervalo de concentração de clorofila-a e que apresentou maiores células (em torno de 50 μm). Parte das diferenças entre as duas áreas eutróficas também foram atribuídas à importância de pigmentos fotoprotetores, presença dos quais pudemos inferir para a primavera, com a análise dos espectros de absorção do período (próxima Seção). Vale

notar que nossos valores estão abaixo da tendência de B04 (Fig. 9), sugerindo, assim, tamanhos celulares intermediários entre os encontrados por este estudo (tamanho médio em torno de $29\mu\text{m}$) e por B95 (tamanho médio desconhecido).

No caso do Patex III, os dados estão um pouco acima da tendência geral de B95 em 676 nm (Fig. 14), indicando que a estrutura do tamanho celular das comunidades do verão, com mesmo intervalo de [cla-a], deve diferir com a do estudo anterior. Intervalo de [cla-a] pouco menor que desse cruzeiro foi verificado por B04 no período de primavera no Atlântico Norte, com predominância de tamanho celular entre 5 e $20\mu\text{m}$. Nossos valores de $a^*_{\text{fito}}(440)$, notadamente maiores que os encontrados por B04 (Fig. 10), sugerem um efeito ‘pacote’ ainda menor para nossos maiores níveis de biomassa, provavelmente explicado pela menor intervalo de tamanho celular de B04, bem como por carotenóides. Como visto na Seção 4.3., foi inferida no período a predominância de células pequenas (em torno de $3\text{-}8\mu\text{m}$, pelo índice de tamanho de B04), correspondente a níveis relativamente altos de [cla-a].

Cleveland (1995) derivaram relações entre a absorção do fitoplâncton nos comprimentos de onda 436 e 676 nm e a concentração de clorofila-a ao longo da coluna de água, em regiões tropicais, temperadas e sub-polares, encontrando diferentes tendências entre as duas primeiras e as de maiores latitudes, às quais o autor atribuiu a diferenças ecológicas entre as comunidades. Nas regiões tropicais e temperadas, o efeito ‘pacote’ foi uma importante influência sobre os coeficientes específicos de absorção, nos dois comprimentos de onda analisados, sendo variável com o regime trófico (definido pela concentração de clorofila-a), como postulado por Yentsh e Phinney (1989), com maiores valores de $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ encontrados em águas oligotróficas. Vale destacar que o intervalo de [cla-a] analisado por Cleveland (1995) em águas temperadas

(0,1 a 4 mg.m⁻³), no qual foi constatada não-linearidade na relação, correspondeu relativamente ao nosso intervalo do verão tardio (0,9 a 2,5 mg.m⁻³). Vista a relação praticamente linear entre [cla-a] e $a_{\text{fito}}(440)$ aqui obtida no cruzeiro de verão, confirma-se o menor grau relativo de efeito ‘pacote’ das células no período. De forma semelhante, modelos lineares ou aproximadamente lineares foram derivados para as regiões subpolares (Cleveland, 1995), indicando valores constantes do coeficiente específico e que o efeito ‘pacote’ não esteve relacionado com variações na concentração de clorofila-a.

Vale destacar que as parametrizações nos trabalhos de Bricaud *et al.* foram estabelecidas utilizando os teores de concentração de clorofila-a mais de feopigmentos, o que pode explicar parte da dispersão dos dados e os menores coeficientes de correlação aqui obtidos, particularmente no Patex II, em comparação com as relações dos outros autores. Babin *et al.* (2003), ao analisar a relação entre os parâmetros em várias águas costeiras da Europa, destacaram que sua parametrização de $a_{\text{fito}}(\lambda)$ foi mais robusta ao considerar, além da concentração de clorofila-a, a respectiva dos feopigmentos. Bricaud *et al.* [1995, 1998] mencionam a expectativa de desvios regionais em áreas com altas concentrações de feopigmentos, pouco esperadas para águas de caso I, mas sugerida para nossa região pelos altos valores de $a^*_{\text{fito}}(412)$, e que podem levar a variações na porção azul de $a_{\text{fito}}(\lambda)$). Além disso, as concentrações dos pigmentos naqueles estudos foram obtidas através de *HPLC*, metodologia geralmente com maior acurácia, em relação ao método fluorimétrico, utilizado no presente estudo.

Vários autores calcularam os coeficientes específicos de absorção para pigmentos em solução, ou seja, sem o efeito ‘pacote’ e, em muitos estudos, a avaliação do efeito é baseada na comparação dos valores encontrados nas comunidades naturais

com aqueles estabelecidos em laboratório. Morel e Bricaud (1981) encontraram valores de a^*_{fito} de 0,03 para o pico do vermelho e $0,07 \text{ m}^2 \cdot \text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$, para o azul. Valores obtidos para nove espécies de fitoplâncton foram de 0,013 e $0,029 \text{ m}^2 \cdot \text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$ e entre 0,035 a $0,099 \text{ m}^2 \cdot \text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$, respectivamente (Bricaud et al., 1983, 1988). Sathyendranath *et al.* (1987) calcularam valores de $a^*_{\text{fito}}(440)$ variando entre 0,027 a $0,073 \text{ m}^2 \cdot \text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$. Valores de $a^*_{\text{fito}}(676)$ medidos por Johnsen *et al.*, (1994) e Moisan e Mitchell, (1999) para o material celular sem o efeito ‘pacote’ foi de 0,023- $0,029 \text{ m}^2 \cdot \text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$, confirmando a menor variação na faixa vermelha do espectro. Como visto, o coeficiente específico é muito variável, mesmo calculado sem o efeito ‘pacote’, o que dificulta estimar o efeito aqui encontrado a partir dos valores sem o efeito apresentados pela literatura. De fato, nossos coeficientes específicos apresentaram grande variabilidade na primavera e altos valores médios, notadamente no verão (primavera: $0,04 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$; verão: $0,09 \pm 0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{mg} [\text{cla-a}]^{-1}$), até ultrapassando alguns calculados por outros autores, sem o efeito ‘pacote’.

Tal variabilidade pode ser atribuída a inúmeros fatores e já foi examinada em detalhe por Morel e Bricaud *et al.* (1981) e diferenças interespecíficas já foram apresentadas por Bricaud *et al.* (1983). No geral, medidas de variáveis biogeoquímicas apresentam dificuldades intrínsecas, resultando em incertezas (Mitchell *et al.*, 2000). As incertezas na determinação da concentração de clorofila-a pelo método fluorimétrico é variável no tempo e no espaço (ex: Bianchi *et al.*, 1995). Outros potenciais erros não podem ser desconsiderados, como uma possível ineficácia de extração dos pigmentos pelo solvente (no nosso caso, acetona), dependendo dos táxons presentes nas amostras, com subestimativa ou sobrestimativa destas medidas, devido à interferência devido aos pigmentos acessórios. A eficácia de extração é comprovadamente menor no caso de

cianobactérias. Isso pode ter sido um fator relevante no caso do Patex III, no qual foi constatada importante presença de *Synechococcus* sp. Outro fator considerável é a variabilidade natural da [cla-a] por célula, resultante de respostas fisiológicas a condições ambientais de luz e/ou de nutrientes (ver adiante). A influência do método *QFT*, utilizado no presente estudo (rever Seção 3.3.) para determinação dos coeficientes de absorção, deve ser considerada, visto que o fator de correção Beta difere com a concentração do material retido no filtro, sendo maior o problema em amostras pouco concentradas. Aumento dos desvios também pode ser causado pelo acúmulo de erros intrínsecos dos métodos associados com medidas do coeficiente de absorção e os correspondentes às medições da concentração de clorofila-a. Aqui, deve também ser considerado que foi distinta a forma de armazenagem das amostras ([cla-a] e absorção), o que pode influenciar de forma importante as estimativas das variáveis (ver 3.3.). A distribuição heterogênea do material particulado no filtro afeta a medida de absorção, ao passo que a eficiência da extração da clorofila-a em acetona (que varia com as espécies) afeta as concentrações estimadas (Babin *et al*, 1993). Os mesmos autores avaliaram as consequências em assumir um coeficiente específico médio de absorção do fitoplâncton para estimar a produção primária em diferentes escalas espaciais e verificaram que a inferência da mesma poderia apresentar um erro de mais de 24% em águas oligotróficas, considerando grandes escalas. Entretanto, devido à falta de conhecimento de como os coeficientes de absorção variam em regiões específicas, as estimativas de produção ainda assumem esse fator como constante o que, até certo grau, pode ser eficiente (Bricaud *et al.*, 1983). O conhecimento da variabilidade do coeficiente específico em dada região ainda é de extrema importância, já que o sensoriamento remoto apresenta o potencial para a análise sinótica da biomassa do fitoplâncton e da

produtividade primária, mas requer que a variabilidade nas propriedades de absorção seja incorporada nos modelos em escalas de variações espaciais e temporais (Sosik e Mitchell, 1995).

Como apresentado por Mobley *et al.* (2004), mesmo em águas classificadas como Caso I, há um fator de 2 (ou, em muitas ocasiões, maior) na variabilidade nos valores de propriedades óticas para um dado valor de clorofila-a. Uma boa correlação entre a concentração do principal pigmento e uma propriedade ótica em uma média global não implica boa estimativa em uma situação particular. Um coeficiente de correlação (r^2) em torno de 0,9, como encontrado nas relações globais (Bricaud *et al.*, 1995, Bricaud *et al.*, 1998, Bricaud *et al.*, 2004) não significa uma estimativa de dado parâmetro com um fator menor do que 2, visto que o valor de r^2 é fortemente influenciado pelo grande intervalo de concentração de clorofila-a considerado. Mesmo após décadas de pesquisa, o entendimento e estimativa de propriedades óticas de águas de caso I são ainda um trabalho em processo (Loisel e Morel, 1998; Maritorena *et al.*, 2004).

Bricaud *et al.* (1998) avaliaram as conseqüências de tal variabilidade sobre as estimativas ou interpretação da reflectância difusa, examinando se estas variações em $a_{\text{part}}(\lambda)$ estariam associadas às variações concomitantes no espalhamento das partículas. Na maioria das situações, os desvios de $a_{\text{part}}(\lambda)$ não foram compensados por aqueles no espalhamento. Assim, foi concluído que a amplitude da reflectância é, de fato, afetada por estas variações e assim, estas variações ainda representam uma limitação para estimativas de reflectância. Contudo, usando razões de reflectância, ao invés de valores absolutos, pode minimizar esta limitação (Bricaud *et al.*, 1998). Ressalta-se, assim, a

necessidade de coleta de dados espectrais de espalhamento para um melhor entendimento destes impactos.

Apesar da problemática, a análise dos coeficientes em relação à concentração de clorofila-a é importante para previsão de tendências regionais e sazonais, já sugeridos em estudos anteriores e no presente, evidenciando a necessidade de aplicação de parametrizações específicas para dado período e ambiente. Medidas de *HPLC* podem ser importantes para refinar as parametrizações em escala regional, tanto por oferecerem informações diretas de concentrações de pigmentos, quanto indiretas da estrutura de tamanho.

Variabilidade espectral da absorção da luz pelo fitoplâncton

A análise espectral da absorção da luz pelo fitoplâncton pôde confirmar tendências já evidenciadas pela análise dos coeficientes de absorção do fitoplâncton em comprimentos de onda específicos, e sua dependência com a concentração de clorofila-a, além de oferecer informações mais específicas quanto às causas de dispersão nestas relações. As variações espectrais na absorção também são frequentemente apresentadas com a normalização dos espectros pelo teor do principal pigmento, ou seja, através dos espectros de $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$. Como já discutida a problemática deste procedimento na seção anterior, apresentamos a análise da variabilidade espectral independentemente da [cla-a], padronizando os valores a partir do valor médio de absorção de cada espectro, entre 400 e 700 nm ($\langle a_{\text{fito}} \rangle$) (rever Seção 3.3.3.1). Como a variação devido à concentração de pigmentos é retirada pela normalização, a variabilidade no comportamento espectral

remanescente é originada tanto do efeito ‘pacote’, quanto da composição dos pigmentos acessórios.

Para o Patex II, o primeiro efeito, já sugerido na seção anterior com análise através da concentração de clorofila-a e em comparação com outros estudos, é confirmado aqui pela semelhança entre o espectro do desvio-padrão com o respectivo médio e pela correspondência do segundo pico de variação com o pico de absorção da clorofila-a no vermelho (Fig. 18b). A caracterização da estrutura de tamanho realizada através da abundância relativa das três classes de tamanho (Seção 3.3.1.) sobre a concentração de clorofila-a total puderam ser visualizadas através dos espectros de absorção normalizados ($a_{\text{fito}}(\lambda)/\langle a_{\text{fito}} \rangle$), independentemente do pigmento. As estações dominadas pelo microplâncton apresentaram espectros achatados (menor razão azul/vermelho) e, portanto um alto grau relativo de efeito ‘pacote’ (Fig. 20). A maior razão azul/vermelho relativa verificada nos espectros correspondentes às estações com dominância do nano e picoplâncton refletem um menor grau relativo do efeito. Além disso, a distinção menos evidente entre os espectros médios de ambas as frações (Fig. 20) pode indicar que o limite inicial de tamanho do nanoplâncton ou seu tamanho dominante pode estar próximo ao do picoplâncton. Por fim, deve ser considerada a problemática do fracionamento celular. Com o processo, cadeias de células menores podem ser englobadas na fração de maior tamanho (ex: colônias de *Phaeocystis* ou de diatomáceas evidenciadas, *in vivo*, no primeiro período) e, portanto, o efeito ‘pacote’ pode ser constatado em menor grau do que de fato é.

O efeito de carotenóides também é indicado para o primeiro período pelo fato de o pico do desvio-padrão não corresponder ao pico de absorção do pigmento no azul, (em torno de 440 nm, Fig. 18b). Nota-se que os maiores valores dos desvios

correspondem às frações nas quais os espectros médios referentes à dominância das três classes de tamanho se diferenciam (Fig. 20).

Durante o Patex III, tanto o picoplâncton quanto o microplâncton não apresentaram dominância segundo o critério adotado e, como já dito, todos os espectros do período corresponderam à dominância do nanoplâncton. Referente ao espectro médio normalizado, o desvio-padrão é menor em relação ao primeiro período, com pico encontrado em 463 nm, e outros pronunciados na faixa verde e na porção inicial do azul (Fig. 19b). Diferentemente da primavera, o espectro do desvio-padrão não se assemelha ao médio correspondente. Assim, o comportamento espectral do desvio-padrão de $a_{\text{fito}}(\lambda)/\langle a_{\text{fito}} \rangle$ constatado para os espectros normalizados do verão não é explicado por variações no tamanho dominante. Neste caso, constata-se uma influência relativa maior do efeito da composição pigmentar sobre a variabilidade espectral do período, como já discutido na seção anterior.

Efeito ‘pacote’

Ciotti *et al.* (2002) mostraram que, em superfície, cerca de 80% da variabilidade observada no comportamento espectral da absorção da luz pelo fitoplâncton, independentemente do grupo taxonômico, poderia ser explicada unicamente pelo tamanho do organismo dominante na comunidade. Os autores sugeriram um método simples para a parametrização de absorção da luz pelo fitoplâncton, que gera dois parâmetros de importância ecológica: a magnitude da absorção de luz no espectro da luz visível e um “fator de tamanho” (S_f) que indica o tamanho dominante dos organismos

presentes (rever Seção 3.3.3). O grau do efeito ‘pacote’ foi aqui avaliado com a obtenção deste parâmetro, a partir dos espectros de absorção dos dois cruzeiros.

Através dos nossos dados, a afirmação de Ciotti *et al.* (2002) é constatada ao verificar que as diferenças espectrais entre as amostras dominadas pelo microplâncton e as que o foram pelos menores tamanhos são semelhantes às verificadas através da separação dos organismos por tamanho sem a interferência da outra (espectros não mostrados). Além disso, a semelhança dos espectros do Patex III (dominância do nanoplâncton, Fig. 19) em relação aos espectros dominados pela menor fração no Patex II (Fig. 20) confirma a importante influência do tamanho dominante sobre o comportamento espectral, mesmo com a possível diferença taxonômica na mesma classe de tamanho entre os períodos.

Os bons ajustes verificados nos espectros de absorção parametrizados utilizando-se as duas formas espectrais constantes e o fator de tamanho S_f indicam que grande parte da variabilidade dos espectros é, de fato, largamente explicada pelo tamanho dominante (Fig. 21). No Patex II, os menores valores de S_f confirmam o maior grau do efeito ‘pacote’ no período. Destacam-se os menores valores no transecto correspondente à dominância dos menores organismos, mais ao norte, como já visto na Seção 3.3. (Fig. 22). Os valores obtidos para o verão (Fig. 22), muitos em torno de 0,80 (média de 0,73 para todas as estações) são relativamente altos, em comparação com intervalos obtidos pelos estudos de Ciotti *et al.* (2002) e Ciotti e Bricaud (2006). Isso confirma o menor grau do efeito ‘pacote’ para o segundo período, já indicado pelos valores de $a^*_{\text{fito}}(440)$ acima das tendências globais de B95 e B04.

A parametrização proposta por Ciotti *et al.* (2002) tem uma interpretação ecológica explícita e nenhuma dependência direta com a concentração de clorofila-a. O

intervalo de tamanho celular dominante pode ser usado como um índice para muitas mudanças que ocorrem em conjunto, particularmente o efeito ‘pacote’ e a concentração e composição dos pigmentos acessórios (Yentsch e Phinney 1989; Stuart *et al.* 1998; Ciotti *et al.* 1999). Assim, quando se refere ao efeito do tamanho celular, deve-se ter claro que é uma referência a efeitos combinados de um grupo de variáveis. Como bem documentado por diversos autores (Morel e Bricaud *et al.*, 1981; Ciotti *et al.*, 1997; 2002; Staehr *et al.*, 2002), o espectro de $a^*_{\text{fito}}(\lambda)$ se torna mais achatado com o aumento de tamanho celular. Contudo, pelo fato do efeito ‘pacote’ e a composição de pigmentos covariar com o tamanho, o efeito do achatamento deve ser atribuído a uma combinação dos dois processos. O efeito ‘pacote’ é, provavelmente, o resultado de um aumento na concentração total dos pigmentos associado ao aumento de tamanho celular (Trees *et al.*, 2000). Assim, ao analisar o efeito, deve-se considerar a ação combinada dos carotenóides característicos de cada grupo dominante, ou seja, as feições espectrais atribuídas à dominância de determinada fração também apresentam a informação de pigmentos.

Pigmentos acessórios

O efeito ‘pacote’ prediz que o espectro de absorção do fitoplâncton se torna achatado devido ao aumento do tamanho celular ou da colônia ou concentração de pigmentos (Morel e Bricaud, 1981). Os pigmentos fitoplanctônicos incluem grupos de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas (Kirk, 1994). Basicamente, estes pigmentos podem ser divididos em três grupos: clorofilas (a, b e c), carotenóides (carotenos e seus derivados oxigenados, conhecidos como xantofilas) e biliproteínas

(aloficocianinas, ficocianinas e ficoeritrinas). Pigmentos também podem ser separados de acordo com sua função na célula (ex: Bidigare *et al.*, 1990).

Os pigmentos acessórios fotossintéticos absorvem a luz em comprimentos de onda complementares em relação a clorofila-a transferindo, para esta, parte da energia para a fotossíntese. O segundo grupo de pigmentos acessórios são os fotoprotetores (não-fotossintéticos) (Majchrowski e Ostrowska, 2000). Estes são, principalmente, carotenóides, sendo importantes na absorção da luz nos menores comprimentos de PAR (400–500 nm), assim como próximo da radiação ultra-violeta (360–400nm), agindo como protetores diretos contra radiação em nível prejudicial à célula (Laurion *et al.*, 2002) e contra o estresse fotooxidativo (Karentz 1994).

Trees *et al.*, (2000), investigando uma grande base de dados de concentração de pigmentos, concluíram que os fatores mais importantes explicando sua variação nos oceanos eram o tamanho das células e os ajustes fisiológicos destas às condições de luz. Os resíduos verificados através do ajuste espectral de Ciotti *et al.* (2002) (Fig. 21) são resultado da variabilidade na composição de pigmentos e da concentração intracelular que não covaria com o tamanho, e também de variabilidade no tamanho dentro dos intervalos pré-definidos, como o intervalo relativamente grande de tamanho considerado no nanoplâncton (3 a 20 μm). Assim, os resíduos oferecem importantes informações taxonômicas e fisiológicas. Diversos estudos estimaram que 14–42% da variação em $a^*_{\text{fito}}(440)$ pode ser atribuída aos efeitos da composição dos pigmentos (ex: Stuart *et al.*, 1998).

A identificação de grupos dominantes, por microscopia, pôde auxiliar na compreensão das feições espectrais provavelmente originadas pela contribuição de diferentes pigmentos acessórios (Comin e Garcia, em prep.).

No Patex II, a maior absorção relativa entre 500 e 550 nm nos espectros com dominância das maiores células (Fig. 18) pode ser atribuída aos pigmentos que caracterizam os dois principais grupos da maior fração de tamanho celular, diatomáceas (fucoxantina) e dinoflagelados (peridina), ambos apresentando absorção considerável nesta faixa, o que também explica, parcialmente, a menor variação espectral dentro do grupo de espectros dominados por esta fração. Em superfície, houve abundância de diatomáceas de tamanho grande (principalmente *Thallasiosira* sp.), (Comin e Garcia, em prep.) grupo taxonômico caracterizado pela presença de fucoxantina, pigmento com absorção importante entre 446 e 470 nm (Jeffrey *et al*, 1997). Abundância relativamente alta de dinoflagelados (sobretudo Gymnodiniales) (Comin e Garcia, em prep.) também foi verificada. Além disso, foi constatada importante contribuição de *Phaeocystis* sp, que contém 19-hexanoloxyfucoxantina, com absorção máxima em 465 nm (Jeffrey e Wright, 1994). O deslocamento do pico do vermelho do espectro médio do período a menores comprimentos de onda (comparando-se com os espectros do outro período), pode ser atribuído à presença dos dinoflagelados, visto que o complexo protéico clorofila-perimidina na pode apresentar pico de absorção em 671 nm (Johnsen *et al.*, 1994).

A porção azul do nosso espectro médio da primavera se assemelha muito a do referente ao encontrado por Reynolds *et al.* (2001), tanto no Mar de Ross quanto na Zona da Frente Polar Antártica, com um pico em torno de 465 nm, característico de *Phaeocystis*, e outro em 412 nm. De fato, os autores verificaram elevadas concentrações de feopigmentos. Tal pico adicional foi também aqui verificado na maioria dos espectros com dominância do microplâncton e pode também ser relacionado à feopigmentos. A presença do componente evidencia uma cadeia trófica baseada em

microplâncton e a característica de alta produtividade da região, já enfatizada por estudos anteriores (ex: Berlotti *et al.*, 1996), com altas concentrações concomitantes de zooplâncton (ex: Ciechomski *et al.*, 1983). A forma degradada dos pigmentos apresenta absorção máxima em 412 nm (Vernet e Lorenzen, 1987; Roesler *et al.*, 1989) e, em altas concentrações, pode afetar a aplicação de modelos bio-óticos, já que a absorção neste comprimento de onda é geralmente atribuída ao material orgânico dissolvido.

A alta absorção no UV constatada na grande maioria dos espectros de absorção na primavera pode ser atribuída a componentes foto-protetores, os MAA's (*Mycosporine-like Amino Acids*) (Karentz *et al.*, 1991), cujo pico de absorção é centrado em 330 nm (Whitehead e Vernet, 2000), como aqui verificado. Estes componentes podem estar relacionados com dinoflagelados (Vernet e Whitehead, 1996) e diatomáceas (Riegger e Robinson, 1997). Os últimos reportaram a produção de MAA's em diatomáceas na região da Antártica, associados a altos fluxos de radiação azul ou UVA (320 – 400 nm) e em *Phaeocystis antarctica*, por radiação azul, UVA ou UVB (280-320 nm). Valores elevados de absorção devido aos MAA's foram verificados por Arrigo *et al.* (1994) nas águas do Mar de Ross, dominadas pelos dois grupos. A partir disto, os autores sugeriram que essas algas estariam bem aclimatadas ou adaptadas a radiações intensas de UV na região da Antártica, o que podemos sugerir para as espécies encontradas no período da floração de primavera, em nossa região. Segundo os mesmos, é improvável que esta adaptação seja uma resposta direta aos aumentos recentes no fluxo de UVB devido à diminuição das concentrações de ozônio na estratosfera, ao menos no caso das diatomáceas, visto que a produção de MAA's não é induzida por UVB neste grupo.

O fato de os espectros de absorção do período de verão também apresentarem absorção relativamente alta na faixa UV (Fig. 17a) sugere a provável presença dos MAA's nas células fitoplanctônicas também neste período, cuja dominância foi de organismos pequenos. Porém, vale salientar que a literatura reporta o acúmulo destes compostos em grupos de maior tamanho celular (provavelmente por maior capacidade de armazenamento), indicando a necessidade de estudos para a confirmação do componente que causa estas feições espectrais, bem como dos fatores que induzem a presença do mesmo.

Como já apresentado, a Patagônia é uma área temporalmente influenciada pelo vórtice polar Antártico e, assim, afetada por massas de ar com baixos teores de ozônio (Orce e Helbling, 1997; Pérez *et al.*, 1998). Altos níveis de radiação UV e de PAR já foram observados em corpos de água na região da Patagônia, particularmente na primavera (Pérez *et al.*, 1998).

O impacto do UV sobre a inibição fotossintética em águas da Patagônia é muito menor que em áreas polares, mas maior quando comparado às regiões tropicais (Helbling *et al.* 2001; Villafane *et al.* 2004). Muitos estudos têm avaliado os efeitos negativos da radiação UV em algas nas regiões temperadas e polares (ex: Wong *et al.* 2007), já bem conhecidos (ex: Helbling *et al.*, 2003). Por outro lado, efeitos positivos da radiação também já foram reportados (Barbieri *et al.*, 2002; Helbling *et al.*, 2003). Contudo, estudos específicos devem ser conduzidos para a avaliação do real impacto que este tipo de radiação deve causar nas comunidades fitoplanctônicas da região.

A absorção dos MAA's é máxima no UV, e declinam a valores insignificantes próximo de 420 nm (Vernet *et al.*, 1989). Em um contexto ecológico, é esperada uma relação entre a absorção da radiação UV e da faixa do visível porque, naturalmente,

ambas covariam (Moisan e Mitchell, 2001). Os autores verificaram que a indução de MAA's em *Phaeocystis antartica* foi regulada pela radiação PAR e UV e o mesmo foi verificado em diatomáceas (Riegger e Robinson, 1997) e em dinoflagelados (Neale *et al.*, 1998).

Como argumentado acima, a presença dos MAA's aparentemente constatada nas comunidades do período de primavera, associada a altos níveis de irradiância superficial verificados ($\approx 1200 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, em estações ocupadas no meio do dia), sugere também uma importante contribuição de pigmentos acessórios fotoprotetores (Millán-Núñez *et al.*, 2004), podendo explicar, parcialmente, a dispersão dos valores na relação entre a concentração de clorofila-a e os coeficientes de absorção em determinados comprimentos de onda (seção anterior).

Análises de citometria de fluxo realizadas nas amostras do Patex III revelaram a dominância de *Synechococcus sp* na fração do picoplâncton (M. Tenório, com. pess., 2007), que apresenta altas concentrações de ficoeritrina, que caracteriza um ombro espectral entre 480 e 540 nm (Moore *et al.*, 1995, Millán Núñez *et al.*, 2004) com máxima absorção centrada em 545 nm (Moore *et al.*, 1995). Isto pode explicar a variação entre 500 e 550 nm e a variação entre 450 e 480 nm, devido à zeaxantina, também importante no grupo (Jeffrey *et al.*, 1997). Por exemplo, Tenório (2006) encontrou proporções de ficoeritrina:[cla-a] entre aproximadamente 2 e 7 em águas tropicais, com predominância deste gênero. Nas amostras do Patex III, também foi constatada grande abundância de criptofíceas (Comin e Garcia, em prep.), grupo também caracterizado por grau importante de ficoeritrina (Jeffrey *et al.*, 1997), que aumentam a absorção por volta de 555 nm. Diferenças taxonômicas nestas faixas espectrais são importantes, já que estes comprimentos de onda são usados para estimar a

concentração de clorofila a partir dos dados coletados pelo *SeaWiFS* (443, 490 e 555 nm).

Culver e Perry (1999) verificaram absorção importante entre 460 e 490 nm, característicos de foto-protetores (Johnsen *et al.*, 1997, Stuart *et al.*, 1998). Também, conferiram absorção significativa e variável no azul, o que poderia explicar a variabilidade na porção inicial do azul dos espectros do período (Fig. 18). Como visto, os níveis de irradiância visível aqui verificados no verão ($\approx 900 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, em pontos ocupados em torno do meio dia), ainda que pouco menores que os medidos no primeiro cruzeiro, são consideravelmente altos. Além disso, os estudos sobre a qualidade e intensidade de irradiância da região da Patagônia demonstraram que, embora o maior aumento relativo da radiação UV ocorra durante outubro-novembro, os valores absolutos de irradiância no UVB são ainda menores que os verificados no verão (Orce e Helbling 1997). Por fim, Díaz *et al.* (1994) concluíram que a combinação dos baixos ângulos solares e moderada depleção de ozônio do verão intermediário produz maiores danos biológicos, devido à radiação UV, do que a forte depleção durante a primavera, quando o ângulo solar é maior.

Eisner *et al.* (2003), ao avaliarem mudanças temporais de pigmentos e espectros de absorção do fitoplâncton, verificaram uma relação linear entre razões de concentrações de carotenóides foto-protetores e fotossintéticos (PPC:PSC) e um *slope* derivado a partir de espectros de absorção do fitoplâncton normalizados por $a_{\text{fito}}(676)$, computado entre 488 e 532 nm, da forma:

$$a_{\text{fito}}\text{slope} = (a_{\text{fito}}488 - a_{\text{fito}}532) / (a_{\text{fito}}676 \times (488 - 532 \text{ nm})) \quad (14)$$

Em caráter temporal, também foi constatada correlação linear entre o *slope* e a intensidade da irradiância (Eisner *et al.*, 2003). Assim, um *slope* maior é assumido

como um indicativo de aumento de concentrações relativas de PPC e/ou um decréscimo de PSC baseado no comprimento de máxima absorção e comportamento espectral destes grupos de pigmentos. Os autores derivaram relações lineares tanto a partir de espectros derivados por medidas de *ac-9* (sensor multi-espectral para medidas dos coeficientes de absorção, de nove bandas, utilizado *in situ*) quanto de espectros obtidos através do método *QFT* (como no presente estudo). No primeiro caso, o coeficiente de determinação foi de 0,93 e, no segundo, de 0,81. Aqui, calculamos o $slope_{\text{fito}}$ a partir de nossos espectros e aplicamos a equação derivada no segundo caso, em correspondência ao método aqui utilizado, apesar do menor r^2 . Vale notar então, que o segundo cálculo é apenas uma estimativa aproximada da razão PPC:PSC para nossos dados, tanto pelo erro intrínseco na aplicação da função ($r^2=0,81$) quanto pela impossibilidade de afirmar que nossos dados seguem a mesma tendência encontrada pelos autores.

Os intervalos de irradiância referentes aos pontos ocupados entre 10 e 16 h (Eisner *et al.*, 2003), dos valores de $[cla-a]$, $slope_{\text{fito}}$ e razões PPC:PSC estimados, com respectivas médias e desvios-padrão, para os dois cruzeiros, se encontram na Tabela 3, juntamente com os intervalos apresentados por Eisner *et al.* Os valores do *slope* do Patex II são semelhantes aos dos autores para as maiores concentrações de clorofila-a. Note porém que, no outro estudo, poucos valores foram maiores que 0,010 (Fig. 3 de Eisner *et al.*, 2003), ao passo que a maioria dos valores do primeiro cruzeiro ultrapassaram este valor, como visualizado através da Figura 23, na qual os valores do *slope* estão apresentados como função de $[cla-a]$, para ambos os cruzeiros. Ao considerar os primeiros valores como estimativa de razão PPC:PSC, constata-se a tendência esperada de diminuição da razão com o aumento do principal pigmento, bem

como maior variação nos dados do Patex III. Contudo, grande diferença entre nossos valores e de Eisner *et al.* é ainda mais perceptível ao comparar os valores da razão PPC:PSC dos autores (0,1 – 1), no qual alguns poucos valores foram maiores que 0,5, com os nossos estimados que, mesmo correspondentes aos maiores níveis de clorofila (Patex II), o valor médio foi de 1 (Tab. 3). Note os altos valores do *slope* e da razão estimada para os espectros do Patex III.

A comparação de nossos valores de $slope_{a_{fito}}$ com a análise de Eisner *et al.* (2003) enfatiza a provável importância dos pigmentos foto-protetores, para ambos os cruzeiros. Mesmo sendo menores os *slopes* no Patex II, dado os maiores teores de clorofila-a, pela tendência bem conhecida de diminuição relativa de concentração de carotenóides com o aumento de [cla-a] (ex: Bricaud *et al.*, 1995), os valores do período foram relativamente altos. No caso do Patex III, as estimativas da razão PPC:PSC foram notadamente maiores.

Eisner *et al.* (2003) ressaltam, porém que, variações no efeito ‘pacote’ podem complicar a interpretação das razões de pigmentos, através dos espectros de absorção. Os autores encontraram relação robusta, mesmo com o grande intervalo de variação do efeito ‘pacote’ verificado no estudo (através do procedimento segundo Bidigare *et al.*, 1990). Contudo, o estudo também indicou que a variabilidade do efeito ‘pacote’ pode degradar a relação entre o *slope* e as razões PPC:PSC, se o efeito variar enquanto a razão permanecer constante. Em ambientes naturais, o efeito pode variar inversamente com estas razões. Visto que tanto um decréscimo do efeito quanto um aumento da razão pode aumentar o *slope* de a_{fito} (e vice-versa), é necessário avaliar os efeitos de ambos os fatores sobre o *slope* para explicar sua variação em outras regiões. Assim, os autores

reforçaram a necessidade de medidas de *HPLC* acompanhadas de medições de absorção espectral para avaliar o impacto do efeito ‘pacote’ sobre o *slope* de a_{fito} .

Evidentemente, análises de *HPLC* são necessárias para amostras da região, a fim de que sejam determinadas as concentrações dos diversos pigmentos algais, além da [cla-a], para corroborar as hipóteses aqui apresentadas. Espectros de absorção do fitoplâncton podem ser decompostos em bandas de absorção referentes aos principais pigmentos. Desde que a concentração do pigmento seja conhecida, estas bandas específicas podem ser usadas para reconstruir espectros totais de absorção (ex: Hoepffner e Sathyendranath, 1991). Recentemente, Bricaud *et al.* (2007) aplicaram técnicas de rede neural para extrair, a partir de espectros de absorção derivados de medidas hiperespectrais de reflectância, a concentração dos principais grupos de pigmentos do fitoplâncton.

5.3. Coeficiente de atenuação, $c_{\text{part}}(660)$

Da mesma forma que para a propriedade de absorção, a análise de $c_{\text{part}}(660)$ como função da [cla-a] revelou grande distinção do parâmetro de espalhamento, entre os cruzeiros. Para dada [cla-a], o valor de $c_{\text{part}}(660)$ é maior no verão (Fig.24). Associado a isto, está o efeito do tamanho das partículas sobre a eficiência de espalhamento. Na primavera, o microplâncton foi dominante, enquanto que no Patex III, as menores células dominaram. Ressalta-se também, que o caráter monotônico dos ajustes do segundo período resultaria de diferentes contribuições de partículas não algais sobre a atenuação no segundo período. De fato, ao menos em superfície, foi verificada grande variação na contribuição relativa dos detritos sobre a absorção do

material particulado (Seção 4), bem como o caráter não-linear entre $a_{\text{part}}(\lambda)$ e $[\text{cla-a}]$, que não permaneceu ao retirar o efeito dos detritos ($[\text{cla-a}]$ e $a_{\text{fito}}(\lambda)$), Seção 4).

Para a primavera (Patex II), o que faz nossos dados se desviarem dos ajustes fornecidos pelos outros autores (Loisel e Morel, 1998) é o maior grau de trofia e os maiores tamanhos celulares relativos (Fig. 23). Aqui, a tendência de altos valores relativos da propriedade de absorção para a primavera talvez não tenha se aplicado para os valores de c_{part} porque o ajuste dos outros autores foi limitado a $4,5 \text{ mg.m}^{-3}$. No verão (Patex III), o desvio pode ser explicado pelo menor tamanho celular (Fig. 24), em comparação com outras regiões com semelhantes valores de $[\text{cla-a}]$ (rever Seção 4).

Vista a boa relação entre valores de $[\text{cla-a}]$ e $c_{\text{part}}(660)$, apesar de certa dispersão devido a natural variabilidade, e das tendências diferentes entre os cruzeiros, verifica-se que a concentração do pigmento é um bom descritor da concentração de partículas na região, confirmando a dominância do fitoplâncton sobre o material particulado, como já evidenciado através dos coeficientes de absorção (Seção 5.2.).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Uma vez que tendências gerais são estabelecidas, torna-se possível quantificar os desvios nas comunidades naturais em termos de parâmetros bio-óticos ecologicamente relevantes. Isso pode ser possível através de medições espectrais da absorção da luz pelo fitoplâncton, podendo ser discriminadas a composição taxonômica e o tamanho celular, e, assim, descrever os efeitos de diferentes comunidades nas relações entre as propriedades óticas (Ciotti *et al.*, 2002).

A caracterização da variabilidade espectral devido ao tamanho celular é uma importante ferramenta para a elucidação de processos biogeoquímicos diretamente relacionados com a distribuição das classes de tamanho do fitoplâncton, em dado tempo e ambiente (Chisholm, 1992). Recentemente, Schloss *et al.* (2007) avaliaram a influência da comunidade planctônica nas águas superficiais da plataforma continental Argentina nas trocas de gases entre o oceano e a atmosfera. Os autores verificaram relação inversa entre biomassa do fitoplâncton e da produção líquida com a diferença entre a pressão parcial da água e atmosférica e uma relação direta com a saturação de oxigênio quando as assembléias do fitoplâncton foram dominadas por diatomáceas, não sendo o caso onde pequenos flagelados foram os organismos mais abundantes. Ciotti e Bricaud (2006) salientam que muito esforço tem sido orientado a fim de extrair informações taxonômicas e pigmentares através do sensoriamento remoto (ex: Subramaniam *et al.*, 2002; Sathyendranath *et al.*, 2004; Alvin *et al.*, 2005). Porém, apesar da sua importância ecológica, poucos estudos têm buscado informações sobre o tamanho dominante das populações, a partir de dados de reflectância (ex: Uitz *et al.*, 2006; Bricaud *et al.*, 2007). Ciotti e Bricaud (2006) constataram a possibilidade de

estimativa do valor S_f , a partir de espectros de absorção derivados de apenas cinco bandas do sensor *SeaWiFS*, ressaltando o potencial da obtenção de medidas indiretas dos principais componentes do carbono orgânico dos oceanos.

Diferenças na composição de pigmentos, detectáveis em medidas da ‘cor do oceano’ podem, em alguns casos, ser usadas como ‘assinaturas pigmentares’ para diferentes grupos (Garver e Siegel, 1994), cujos estudos devem aumentar com o advento de medições hiperspectrais de reflectância (ver Chang *et al.*, 2004). A detecção de pigmentos distintos através de medidas óticas depende da intensidade dos sinais e da resolução espectral dos instrumentos (Johnsen *et al.*, 1994b; Sathyendranath *et al.*, 1994). Porém, com a disponibilidade do sensoriamento remoto e de instrumentações *in situ* que podem, simultaneamente, medir absorção e fluorescência espectrais (Cowles *et al.* 1993, 1996; Bricaud *et al.* 1995b), existe a possibilidade de se aplicar o métodos de excitação por fluorescência para separar os coeficientes de absorção fotossintéticos e não-fotossintéticos, a partir destas medidas. A documentação da variabilidade destes coeficientes e a determinação das razões de sua variabilidade são importantes para extrapolar os parâmetros utilizados para estimar a produtividade em grandes escalas espaciais (Culver e Perry, 1999). A absorção da luz pelo fitoplâncton é um importante produto do sensoriamento remoto. No algoritmo derivado para o sensor *MODIS* (Carder *et al.*, 1999), seu comportamento espectral desempenha um papel importante na derivação de sua magnitude. Os autores sugeriram usar a temperatura superficial da água do mar para seleccionar os parâmetros deste comportamento para os oceanos globais.

No geral, o fitoplâncton é o componente dominante sobre a absorção da luz na região, mas o *cdm* pode apresentar variável e importante contribuição, como foi verificado no verão. Os detritos se mostram como o componente com menor importância relativa sobre a propriedade ótica. Na região, não é verificada correlação entre a biomassa do fitoplâncton (concentração de clorofila-a) e o compartimento não-algal, requisito bio-ótico para o sucesso de modelos desenvolvidos em escala global somente com base em razões de reflectância. Tendo em vista a dominância do material orgânico dissolvido colorido (*cdm*) sobre a absorção do componente não-algal, o comportamento espectral S_{cdm} , parâmetro necessário para aplicação destes modelos, é controlado pelo material dissolvido, e não parece apresentar diferença entre períodos.

Desvios de nossos dados em relação a parametrizações médias dos coeficientes de absorção como função da concentração de clorofila-a, propostos por estudos anteriores, parecem ser reflexo de mecanismos fisiológicos foto-protetores, associados a características específicas de irradiância em determinada épocas do ano, já reportadas para a região. Além disso, variações no grau do efeito ‘pacote’, para dado valor de concentração do principal pigmento também contribuíram para os desvios observados. Este efeito apresenta importante variabilidade sazonal, refletindo as marcantes variações na estrutura de tamanho das comunidades do fitoplâncton da região.

A concentração de clorofila-a é um bom descritor de partículas na região, podendo as concentrações derivadas através de modelagem remota empírica servir de critério para diferentes aplicações regionais e temporais através de modelos semi-analíticos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHA M.E., MIANZAN H.W., GUERRERO R.A., FAVERO M. & BAVA J. (2004) Marine fronts at the continental shelves of South America. Physical and ecological processes. *J. Marine Syst.*, 44: 83-105.
- AGUSTÍ, S. (1991) Allometric scaling of light absorption and scattering by phytoplankton cells. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 48: 763–767.
- AIKEN J., MOORE G.F., TREES C.C., HOOKER S.B. & CLARK D.K. The SeaWiFS CZCS-type pigment algorithm. In: S.B. Hooker & E.R. Firestone, Editors, NASA technical memorandum, 104566 (1995) SeaWiFS technical report series vol. 29. pp. 1–32.
- ALLALI K., BRICAUD A., CLAUSTRE H. (1997) Spatial variations in the chlorophyll-specific absorption coefficients of phytoplankton and photosynthetically active pigments in the equatorial Pacific. *J Geophys Res.*, 102:12413–1242.
- ALVAIN S., MOULIN C., DANDONNEAU Y. & BRÉON F.M. (2005) Remote sensing of phytoplankton groups in case 1 waters from global SeaWiFS imagery. *Deep Sea Res. I.*, 52:1989–2004.
- ARBONES B., FIGUEIRAS F.G. & ZAPATA M. (1996) Determination of phytoplankton absorption coefficient in natural seawater samples: evidence of a unique equation to correct the pathlength amplification on glass-fiber filters. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 137: 293–304.
- ARRIGO K.R. (1994) Impact of ozone depletion on phytoplankton growth in the Southern Ocean: Large-scale spatial and temporal variability. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 114:1-12.
- ARSALANE W., ROUSSEAU B. & DUVAL J.C. (1994) Influence of the pool size of the xanthophyll cycle on the effects of light stress in a diatom: competition between photoprotection and photoinhibition. *Photochem. Photobiol.*, 60: 237–243.

- BABIN M., THERRIAULT J.C., LEGENDRE L. & CONDAL A. (1993) Variations in the specific absorption coefficient for natural phytoplankton assemblages: Impact on estimates of primary production. *Limnol. Oceanogr.*, 38: 154-177.
- BABIN M., MOREL A., & GENTILLI B. (1996) Remote sensing of sea surface sun-induced chlorophyll fluorescence: Consequences of natural variations in the optical characteristics of phytoplankton and the quantum yield of chlorophyll *a* fluorescence. *Int. J. Remote Sens.*, 17: 2417-2448.
- BABIN M., STRAMSKI D., FERRARI G.M., CLAUSTRE H., BRICAUD A., OBOLENSKY G. & HOEPFFNER N. (2003) Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *J. Geophys. Res.*, 108(C7): 3211, doi:10.1029/2001JC000882.
- BALCH W.M., EPPLEY R.W., ABBOTT M.R. & REID F.M.H. (1989) Bias in satellite-derived pigment measurements due to coccolithophores and dinoflagellates. *J. Plank. Res.*, 11: 575-581.
- BALCH W.M., GORDON H.R., BOWLER B.C., DRAPEAU D.T. & BOOTH E.S. (2005) Calcium carbonate budgets in the surface global ocean based on moderate-resolution imaging spectroradiometer data, *J. Geophys. Res.*, 110(C7): C07001 doi:10.1029/2004JC002560.
- BARBIERI E.S., VILLAFANE V.E. & HELBLING E.W. (2002) Experimental assessment of UV effects on temperate marine phytoplankton when exposed to variable radiation regimes. *Limnol. Oceanogr.*, 47: 1648–1655.
- BARLOW R.G., AIKEN J., HOLLIGAN P.M., CUMMINGS D.G., MARITORENA S., HOOKER S. (2002) Phytoplankton pigment and absorption characteristics along meridional transects in the Atlantic Ocean. *Deep Sea Res. II.*, 49(4): 637-660.
- BARNARD A.H., ZANEVELD J.R., & PEGAU W.S. (1999) In situ determination of the remotely sensed reflectance and the absorption coefficient: closure and inversion. *Appl. Opt.*, 38: 5108-5117.

- BARRÉ N., PROVOST C., SARACENO M. Spatial and temporal scales of the Brazil-Malvinas Confluence region documented by MODIS high resolution simultaneous SST and color images. (2006) *J. Adv. Space Res.*, 37: 770–786, doi:10.1016/j.asr.2005.09.026.
- BARTZ R., ZANEVELD J.R.V. & PAK H. (1978) A transmissometer for profiling and moored observations in water, *Proceedings of the Society of Photooptical Instrument Engineers* 160, pp. 102–108.
- BEHRENFELD M.J., BOSS E. (2003) The beam attenuation to chlorophyll ratio: an optical index of phytoplankton photoacclimation in the surface ocean? *Deep Sea Res.*, 50:1537-1549.
- BEHRENFELD M.J., BOSS E., SIEGEL D.A. & SHEA D.M. (2005) Carbon-based ocean productivity and phytoplankton physiology from space. *Global Biogeochem. Cycles.*, 19, GB1006, doi:10.1029/2004GB002299.
- BEHRENFELD M.J. & BOSS E. (2006) Beam attenuation and chlorophyll concentration as alternative optical indices of phytoplankton biomass. *J. Mar. Res.*, 64: 431-451.
- BERTOLOTTI, M.I., BRUNETTI, N.E., CARRETO, J.I., PRENSKI, L.B. & SÁNCHEZ, R.P. (1996) Influence of Shelf-Break Fronts on Shellfish and Fish Stocks off Argentina, INIDEP, *Inter. Council Expl. Sea*. CM 1996/S:41: 23.
- BIANCHI T.S, LAMBERT C. & BIGGS D.C. (1995) Distribution of chlorophyll a and phaeopigments in the northwestern Gulf of Mexico: A comparison between fluorometric and high-performance liquid chromatography measurements, *Bull. Mar. Sci.*, 56: 25–32.
- BIDIGARE R.R., MORROW J.H. & KIEFER D.A. (1988) Derivative analysis of spectral absorption by phytoplankton pigments. *Proceedings of SPIE (Ocean Optics IX)*, pp:101–108.
- BIDIGARE R.R., MARRA J., DICKEY T.D., ITURRIAGA R., BAKER K.S. & SMITH R.C. (1990) Evidence for phytoplankton succession and chromatic adaptation in the Sargasso Sea during spring 1985, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 60: 113–122.

- BIDIGARE R.R., ONDRUSEK M.E., MORROW J.H. & KIEFER D.A. (1990) In vivo absorption properties of algal pigments. *Proceedings of SPIE (Ocean Optics X)*, pp. 290–302.
- BIDIGARE R.R., ONDRUSEK M.E. & BROOKS J.M. (1993) Influence of the Orinoco River outflow on distributions of algal pigments in the Caribbean Sea. *J. Geophys. Res.*, 98: 2259–2269.
- BISSETT W.P., SCHOFIELD O., GLENN S., CULLEN J.J., MILLER W.L., PLUEDDEMANN, A.J., & MOBLEY C.D. (2001) Resolving the impacts and feedback of ocean optics on upper ocean ecology. *Oceanogr.*, 14: 30-53.
- BLOUGH N.V. & DEL VECCHIO R. (2002) Distribution and dynamics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the coastal environment. In: Hansell, D. & Carlson, C., Editors, 2002. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Academic Press, San Diego, CA, pp. 509–546.
- BOSS E., TWARDOWSKI M.S., & HERRING S. (2001) Shape of the particulate beam attenuation spectrum and its inversion to obtain the shape of the particulate size distribution, *Appl. Opt.*, 40: 4885– 4893.
- BOSS E., STRAMSKI D., BERGMANN W.S. PEGAU T. & LEWIS M. (2004) Why should we measure the optical backscattering coefficient? *Oceanogr.*, 17(2): 44-49.
- BOUMAN H.A., PLATT T., SATHYENDRANATH S., IRWIN B.D., WERNAND M.R. & KRAAY G.W. (2000) Bio-optical properties of the subtropical North Atlantic. II. Relevance to models of primary production. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 200: 19-34.
- BRANDHORST W. & CASTELLO J.P. (1971) Evaluación de los recursos de Anchoíta (*Engraulis anchoita*) frente a la Argentina y Uruguay. Proyecto de Desarrollo Pesquero (FAO) Serie Informes Técnicos. Pub. No. 29, Mar del Plata, Argentina.
- BRANDINI F.P., BOLTOVSKOY D., PIOLA A. R., KOCHMUR S., ROTTGERS R., ABREU P.C., & MENDES LOPES R. (2000) Multiannual trends in fronts and

- distribution of nutrients and chlorophyll in the southwestern Atlantic (30° 62°S), *Deep Sea Res. I.*, 47:1015– 1033.
- BRICAUD A., MOREL A. & PRIEUR L. (1981) Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains, *Limnol. Oceanogr.*, 26, 43-53.
- BRICAUD A., MOREL A. & PRIEUR L. (1983) Optical efficiency factors of some phytoplankters. *Limnol. Oceanogr.*, 28(5): 816 - 832.
- BRICAUD A., BEDHOMME A.L. & MOREL A. (1988) Optical properties of diverse phytoplanktonic species: Experimental results and theoretical interpretation, *J. Plankton Res.*, 10: 851-873.
- BRICAUD A. & STAMSKI D. (1990) Spectral absorption coefficients of living phytoplankton and nonalgal biogenous matter: A comparison between the Peru upwelling area and the Sargasso Sea, *Limnol. Oceanogr.*, 35(3): 562–582.
- BRICAUD A., BABIN M., MOREL A. & CLAUSTRE E.H. (1995) Variability in the chlorophyll-specific absorption coefficients of natural phytoplankton: Analysis and parameterization. *J. Geophys. Res.*, 100(C7): 13,321-13,332.
- BRICAUD A., MOREL A., BABIN M., ALLALI K. & CLAUSTRE H. (1998) Variations of light absorption by suspended particles with chlorophyll a concentration in oceanic (case 1) waters: Analysis and implications for bio-optical models. *J. Geophys. Res.*, 103(C13): 31033-31044.
- BRICAUD A., CLAUSTRE H., RAS J. & OUBELKHEIR K. (2004) Natural variability of phytoplanktonic absorption in oceanic waters: Influence of the size structure of algal populations, *J. Geophys. Res.*, 109(C11010), doi:10.1029/2004JC002419.
- BRICAUD A., MEJIA C., BLONDEAU-PATISSIER D., CLAUSTRE H., CREPON M. & THIRIA S. (2007) Retrieval of pigment concentrations and size structure of algal populations from their absorption spectra using multilayered perceptrons. *Appl. Opt.*, 46: 1251-1260.

- BROWN. M.R. & JEFFREY S.W.. (1992) Biochemical-composition of microalgae from the green algal classes chlorophyceae and prasinophyceae. 1. amino-acids, sugars and pigments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 161: 91-113.
- BROWN C.W. & PODESTÁ G.P. (1997) Remote sensing of Coccolithophores Blooms in the Western South Atlantic Ocean, *Remote Sens. Environ.*, 60: 83–91.
- BRUNET C., BRYLINSKI J.M. & LEMOINE, Y. (1993) *In situ* variations of the xanthophylls diatoxanthin and diadinoxanthin: photoadaptation and relationships with a hydrodynamical system in the eastern English Channel. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 102: 69–77.
- BUCK K.R. & NEWTON J. (1995) Fecal pellet flux in Dabob Bay during a diatom bloom: Contribution of microzooplankton. *Limnol. Oceanogr.*, 40: 306–315.
- BUKATA R.P., JEROME J.H., KONDRATYEV K.Y., POZDNYAKOV, D.V. (1995) Optical Properties and Remote Sensing of Inland and Coastal Waters. CRC Press, Boca Raton, 362 pp.
- BUTLER, W.L. (1962) Absorption of light by turbid materials. *J. Opt. Soc. Amer.*, 52: 292-299.
- CARDER K.L., STEWARD R.G., HARVEY G.R., & ORTNER P.B. (1989) Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnol. Oceanogr.*, 36:68–81.
- CARDER K.L., HAWES S.K., BAKER K.A., SMITH R.C., STEWARD R.G. & MITCHELL B.G. (1991) Reflectance model for quantifying chlorophyll a in the presence of productivity degradation products. *J. Geophys. Res.*, 96: 20599-20611.
- CARDER K.L., CHEN F.R., LEE Z.P., HAWES S.K., & KAMYKOWSKI D. (1999) Semianalytic Moderate-Resolution Imaging Spectrometer algorithms for chlorophyll-a and absorption with bio-optical domains based on nitratedepletion temperatures. *J. Geophys. Res.*, 104: 5403-5421.
- CARDER K.L., CHEN F.R., CANNIZZARO J.P., CAMPBELL J.W., & MITCHELL B.G. (2004) Performance of the MODIS semi-analytical ocean color algorithm for chlorophyll-a. *Adv. Space Res.*, 33: 1152-1159.

- CARPENTER S.R., COLE J.J., KITCHELL J.F. & PACE M.L. (1998) Impact of dissolved organic carbon, phosphorus and grazing on phytoplankton biomass and production in experimental lakes, *Limnol. Oceanogr.*, 43 (1): 73–80.
- CARR M-E FRIEDRICHS M.A, SCHMELTZ M., AITA M.N., ANTOINE D., ARRIGO K.R., ASANUMA I., AUMONT O., BARBER R., BEHRENFELD M., BIDIGARE R., BUITENHUIS E.T., CAMPBELL J., CIOTTI A., DIERSSEN H., DOWELL M., DUNNE J., ESAIAS W., GENTILI B., GREGG W., GROOM S., HOEPNER N., ISHIZAKA J., KAMEDA T., LE QUERE C., LOHRENTZ S., MARRA J., MELIN F., MOORE K., MOREL A., REDDY T.E., RYAN J., SCARDI M., SMYTH T., TURPIE K., TILSTONE G., WATERS K. & YAMANAKA Y. (2006) A comparison of global estimates of marine primary production from ocean color. *Deep Sea Res.*, 53: 741-770.
- CARRETO J.I., LUTZ V.A., CARIGNAN M.O., COLLEONI A.D.C. & S.G.D. MARCOS (1995) Hydrography and chlorophyll-a in a transect from the coast to the shelf-break in the Argentinean Sea, *Cont. Shelf Res.*, 15: 315– 336.
- CHANG G., MAHONEY K., BRIGGS-WHITMIRE A., KOHLER D., LEWIS M., MOBLEY C., MOLINE M., BOSS E., KIM M., PHILPOT W. & DICKEY T. (2004) “The new age of hyperspectral oceanography,” *Oceanogr.*, 17(2): 16-23.
- CHAVEZ F.P., BUCK K.R., BIDIGARE R.R., KARL D.M., HEBEL D., LATASA M., CAMPBELL L., & NEWTON J. (1995) On the chlorophyll-a retention properties of glass-fiber GF/F filters. *Limnol. Oceanogr.*, 40(2): 428-433.
- CHAZOTTES A., CREPON M., BRICAUD A., RAS J. & THIRIA S. (2007) Statistical analysis of absorption spectra of phytoplankton and of pigment concentrations observed during three POMME cruises using a neural network clustering method. *Appl. Opt.*, 46 (18): 3790-3799.
- CHISHOLM S.W. (1992) Phytoplankton size. In: Falkowski PG, Woodhead AD (eds) Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea. Plenum Press, New York, pp. 213–237.
- CIECHOMSKI J.D, SÁNCHEZ R.P., LASTA C.A. & EHRLICH M.D. (1983) Distribución de huevos y larvas de anchoíta (*Engraulis anchoita*) y de merluza

- (*Merluccius hubbsi*), evaluación de sus efectivos desovantes y análisis de los métodos empleados. *Contrib. Inst. Nac. Invest. Des. Pesq.*, 432: 3–37.
- CIOTTI A.M., CULLEN J.J., ROESLER C. & LEWIS M.R. (1997) The influence of phytoplankton size structure on the spectral attenuation coefficient in the upper ocean. *Proceedings of SPIE (Ocean Optics IX)*, pp:380–385.
- CIOTTI A.M., CULLEN J.J., LEWIS M.R. (1999) A Semi-Analytical Model of the Influence of Phytoplankton Community Structure on the Relationship Between Light Attenuation and Ocean Color. *J. Geophys. Res.*, 104(C1): 1559-1578.
- CIOTTI A.M., LEWIS M.R., CULLEN, J.J. (2002) Assessment of the relationships between dominant cell size in natural phytoplankton communities and the spectral shape of the absorption coefficient. *Limnol. Oceanogr.*, 47: 404-417.
- CIOTTI A.M. & BRICAUD A. (2006) Retrievals of a size parameter for phytoplankton & spectral light absorption by Colored Detrital Matter from water-leaving radiances at SeaWiFS channels in a continental shelf region off Brazil. *Limnol. Oceanogr. Methods*, 4: 237-253.
- CLAUSTRE H. (1994) The trophic status of various oceanic provinces as revealed by phytoplankton pigment signatures. *Limnol. Oceanogr.*, 39: 1206–1210.
- CLAUSTRE H., MOREL A., BABIN M., CAILLIAU C., MARIE D., MARTY J.C., TAILLIEZ D. & VAULOT D. (1999) Variability in particle attenuation and chlorophyll fluorescence in the tropical Pacific: scales, patterns and biogeochemical implications. *J. Geophys. Res.*, 104: 3401-3422.
- CLAUSTRE H., FELL F., OUBELKHEIR K., PRIEUR L., SCIANDRA A., GENTILI B. & BABIN M. (2000) Continuous monitoring of surface optical properties across a geostrophic front: biogeochemical inferences. *Limnol. Oceanogr.*, 45: 309-321.
- CLAUSTRE H. & MARITORENA S. (2003) "The many shades of ocean blue." *Sci.* 302(5650): 1514-1515.
- CLEVELAND J.S. & WEIDEMANN A.D. (1993) Quantifying absorption by particles: A multiple scattering correction for glass- fiber filters. *Limnol. Oceanogr.*, 38: 1321–1327.

- CLEVELAND J.S. (1995) Regional models for phytoplankton absorption as a function of chlorophyll a concentration, *J. Geophys. Res.*, 100 (7): 13333–13344.
- COBLE P., HU C., GOULD R., CHANG G., & WOOD A.M. (2004) Colored dissolved organic matter in the coastal ocean: An optical tool for coastal environmental assessment and management. *Oceanogr.* 17: 50-59.
- COWLES T.J., & NEUER S. (1993) In situ characterization of phytoplankton from vertical profiles of fluorescence emission spectra. *Mar. Biol.*, 115: 217–222.
- CULLEN J.J. (1982) The deep chlorophyll maximum: comparing vertical profiles of chlorophyll-a. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 39: 791–803.
- CULVER M.E. & PERRY M.J. (1999) The response of photosynthetic absorption coefficients to irradiance in culture and in tidally mixed estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 44: 24–36.
- DAVIDSON A.T., BRAMICH D., MARCHANT H.J. & MCMINN A. (1994) Effects of UV-B radiation on growth and survival of Antarctic marine diatoms. *Mar Biol.*, 119: 507-515.
- DEACON G.E.R. (1982) Physical and biological zonation in the Southern ocean. *Deep Sea Res.*, 29: 1-15.
- DEMERS S., ROY S., GAGNON R. & VIGNAULT C. (1991) Rapid light-induced changes in cell fluorescence and in xanthophyll-cycle pigments of *Alexandrium excavatum* (Dinophyceae) and *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae): a photo-protection mechanism. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 76: 185–193.
- DÍAZ S.B., BOOTH C.R., LUCAS T.B., SMOLSKAIA I. (1994) Effects of Ozone Depletion on Irradiances and Biological Doses over Ushuaia, In: Williamson, C.E., Zagarese, H.E. (Eds.), Impact of UV-B Radiation on Pelagic Freshwater Ecosystems. Archive Fur Hydrobiologie. *Ergeb. Limnol.* 43: 115–122.
- DUYENS L.N.M. (1956) The flattening of the absorption spectra of suspensions as compared to that of solutions. *Biochem. Biophys. Acta.*, 19:1–12, doi:10.1016/0006-3002(56)90380-8.

- EISNER L.B., TWARDOWSKI M.B., COWLES T.J. (2003) Resolving phytoplankton photoprotective: photosynthetic carotenoid ratios on fine scales using in situ spectral absorption measurements. *Limnol. Oceanogr.*, 48:632–646.
- FALKOWSKI P.G. (1980) Light shade adaptation in marine phytoplankton. In Falkowski, P.G. (ed.), *Primary Productivity in the sea*. New York, Plenum, pp. 99–117.
- FALKOWSKI, P.G. (2002) The Ocean's Invisible Forest. *Scientific American*. 287:38-45.
- FENNEL K. & BOSS E. (2003) Subsurface maxima of phytoplankton and chlorophyll: steady state solutions from a simple model. *Limnol. Oceanogr.*, 48: 1521–1534.
- FICHOT C.G. & MILLER W.L. (2004) CDOM on the global scale: implementation of an improved algorithm (SeaUV) to 7 years of SeaWiFS data. *Proceedings of SPIE (Ocean Optics IX)*, CD-ROM.
- FUJIKI T., TODA T., KIKUCHI T. & TAGUCHI S. (2003) Photoprotective response of xanthophyll pigments during phytoplankton blooms in Sagami Bay, Japan. *J. Plankton Res.*, 25:317–322.
- GARCIA C.A.E., SARMA Y.V.B., MATA M.M. & GARCIA V.M.T. (2004) Chlorophyll variability and eddies in the Brazil-Malvinas Confluence region, *Deep Sea Res.*, 51(1–3): 159– 172.
- GARCIA V.M.T., GARCIA C.A.E., MATA M.M., POLLERY R.C., PIOLA A.R., SIGNORINI S., MCCLAIN C.R. (2008) Environmental factors controlling the phytoplankton blooms at the Patagonia shelf-break in spring. (*Deep Sea Res.*, subm., em revisão).
- GARDNER W.D., WALSH I.D. & RICHARDSON M.J. (1993) Biophysical forcing of particle production and distribution during a spring bloom in the North Atlantic, *Deep Sea-Res. II.*, 40: 171–195.
- GARVER S.A. & SIEGEL D.A. (1994) Variability in near-surface particulate absorption spectra: What can a satellite ocean color imager see? *Limnol. Oceanogr.*, 39(6): 1349-1367.

- GARVER S.A., & SIEGEL D.A. (1997) Inherent optical property inversion of ocean color spectra and its biogeochemical interpretation 1. Time Series from the Sargasso Sea. *J. Geophys. Res.* 102:18607-18625.
- GAYOSO A.M. & PODESTÁ, G.P. (1996) Surface hydrography and phytoplankton of the Brazil–Malvinas Currents confluence. *J. Plankton Res.* 18: 941–951
- GEIDER R.J., PLATT T. & RAVEN J.A. (1986) Size dependence of growth and photosynthesis in diatom: A synthesis. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 30, 93–104.
- GEIDER R.J. & OSBORNE B.A. (1987) Light absorption by a marine diatoms: experimental observations and theoretical calculations of the package effect in a small *Thalassiosira* species. *Mar. Biol.*, 96: 299–308.
- GEIDER R.J., LAROCHE J., GREENE R.M. & OLAIZOLA M. (1993) Response of the photosynthetic apparatus of *Phaeodactylum tricornutum* (Bacillariophyceae) to nitrate, phosphate, or iron starvation, *J. Phycol.*, 29: 755–766.
- GOES J.I., HANDA N., TAGUCHI S. & HAMA T. (1994) Effect of UV-B radiation on the fatty acid composition of the marine phytoplankton *Tetraselmis* sp: Relationship to cellular pigments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 114: 259–274.
- GORDON H.R. & MOREL A. (1983) Remote assessment of ocean color for interpretation of satellite visible imagery: A review. Springer-Verlag, New York.
- GORDON H.R., BROWN O.B., EVANS R.H., BROWN J.W., SMITH R.C., BAKER K.S. & CLARK D.K. (1988) A semianalytic radiance model of ocean color. *J. Geophys. Res.*, 93:10909-10924.
- GORDON H.R. (1989) Can the Lambert-Beer law be applied to the diffuse attenuation coefficient of ocean water? *Limnol. Oceanogr.*, 34: 1389-1409.
- GORDON H.R., BOYNTON G.C., BALCH W.M., GROOM S.B., HARBOUR D.S. & SMYTH T.J. (2001) Retrieval of coccolithophore calcite concentration from SeaWiFS imagery. *Geophys. Res. Lett.* 28, pp. 1587–1590.

- GOSS R., MEWES H. & WILHELM C. (1999) Stimulation of the diadinoxanthin cycle by UV-B radiation in the diatom. *Phaeodactylum tricornutum*. *Photosynth. Res.*, 59: 73–80.
- GOULD R.W., & ARNONE, R. (1997) Remote sensing estimates of inherent optical properties in a coastal environment. *Remote Sens. Environ.*, 61: 290-301.
- GOULD R.W., ARNONE R.A., & MARTINOLICH P.M. (1999) Modeling spectral backscattering in coastal waters. *Appl. Opt.*, 38: 2377-2383.
- GOWING M.M. & SILVER M.W. (1985) Minipellets: A new and abundant size class of marine fecal pellets. *J. Mar. Res.*, 43: 395-418.
- GREEN S.A. & BLOUG, N.V. (1994) Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 39: 1903–1916.
- GREEN R.E., SOSIK H.M., & OLSON R.J. (2003) Contributions of phytoplankton and other particles to inherent optical properties in New England continental shelf waters, *Limnol. Oceanogr.*, 48: 2377– 2391.
- GREGG W.W., N.W. CASEY & C.R. MCCLAIN (2005) Recent trends in global ocean chlorophyll, *Geophys. Res. Lett.* 32, pp. L03606.
- GUERRERO R.A., BALDONI A. & BENAVIDES H.R. (1999) Oceanographic conditions at the southern end of the Argentine continental slope. INIDEP Doc. Cient. (Mar del Plata) 5: 7-22.
- GUILLARD R.R.L. & RYTHER J.H. (1962) Studies of marine planktonic diatoms. I. *Cyclotella nana* Hustedt and *Detonula confervacea* Cleve. *Can. J. Microbiol.* 8: 229-239.
- GUILLARD R.R.L., MURPHY L.S., FOSS P. & LIAAEN-JENSEN S. (1985) *Synechococcus* spp. as likely zeaxanthin dominant ultraphytoplankton in the north atlantic, *Limnol. Oceanogr.*, 30: 412–414.
- HALTRIN V.I. (1999) Chlorophyll-based model of seawater optical properties, *Appl. Opt.*, 38 (33): 6826–6832.

- HE M.X., LIU Z.S., DU K.P., LI L.P., CHEN R., CARDER K. L. & LEE Z.P. (2000) Retrieval of Chlorophyll from Remote-Sensing Reflectance in the China Seas. *Appl. Opt.*, 39(15): 2467-2474.
- HELBLING E.W., BUMA A.G.J., DE BOER M.K. & VILLAFANE V.E. (2001) In situ impact of solar ultraviolet radiation on photosynthesis and DNA in temperate marine phytoplankton. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 211: 43-49.
- HELBLING E., KUNSHAN G.A.O., GONÇALVES R.J., HONGYAN W.U. & VILLAFANE V.E. (2003) Utilization of solar UV radiation by coastal phytoplankton assemblages off SE China when exposed to fast mixing. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 259:59-66.
- HERNANDO M. & SAN ROMÁN N. (1999) Preliminary data on chronic effects of ultraviolet radiation on the growth of some phytoplankton species of the Beagle Channel, Argentina. *Sci. Mar.*, 63(Suppl. 1):81–88
- HOEPFFNER N. & SATHYENDRANATH S. (1991) Effect of pigment composition on absorption properties of phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 73: 11-23.
- HOEPFFNER N. & SATHYENDRANATH S. (1992) Bio-optical characteristics of coastal waters: Absorption spectra of phytoplankton & pigment distribution in the western North Atlantic, *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1669–1679.
- HOEPFFNER N. & SATHYENDRANATH S. (1993) Determination of the major groups of phytoplankton pigments from the absorption spectra of total particulate matter. *J. Geophys. Res.*, 98: 22789–22803.
- HOGUE F.E. & LYON P.E. (1996) Satellite retrieval of inherent optical properties by linear matrix inversion of oceanic radiance models: an analysis of model and radiance measurement errors. *J. Geophys. Res.*, 101: 16631-16648.
- HOLLIGAN P.M. (1992) Do marine phytoplankton influence global climate?. In: Falkowski, G. & Woodhead, A.D., Editors, 1992. Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea, Plenum, New York, pp. 487–501.
- HOLLIGAN P.M., PATRICK M., FERNANDEZ M., AIKEN J., BALCH M.W., BOYD P., BURKILL H.P., FINCH M., GROOM S.B., MALIN G., MULLER K., PURDIE A.D., CHARLES R.C., TREES C.S. & VAN DER WAL P. (1993)

- A biogeochemical study of the coccolithophore, *Emiliana huxleyi*, in the North Atlantic. *Global Biogeochem. Cycles*, 7: 879–900.
- HUOT Y., BABIN M., BRUYANT F., GROB C., TWARDOWSKI M.S. & CLAUSTRE H. (2007) Does chlorophyll a provide the best index of phytoplankton biomass for primary productivity studies?. *Biogeos.*, 4: 707–745.
- JEFFREY S.W. & WRIGHT S.W. (1994) Photosynthetic pigments in the Haptophyta. In: J. C. Green & B. S. C. Leadbeater, Editors, *The Haptophyte Algae*, Clarendon Press, Oxford, pp. 111–132.
- IOCCG, "Remote Sensing of Inherent Optical Properties: Fundamentals, Tests of Algorithms, and Applications," in Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, No. 5, Z. P. Lee, ed. (IOCCG, Dartmouth, 2006).
- JEFFREY S.W. & HALLEGRAEFF G.M. (1987) Phytoplankton pigments, species and light climate in a complex warm-core eddy of the East Australian Current. *Deep Sea Res.*, 34: 649–673.
- JEFFREY S.W., MANTOURA R.F.C. & WRIGHT S.W. (1997) Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guidelines to Modern Methods. Monographs on Oceanographic Methodology, Vol. 10. UNESCO Publishing, Paris.
- JOHANNESSEN S.C., MILLER W.L. & CULLEN J.J. (2003) Calculation of CDOM absorbance spectra and UV attenuation from satellite ocean colour data. *J. Geophys. Res.*, 108(C9): 3301.
- JOHNSEN G., NELSON N.B., JOVINE R.V.M. & PRÉZELIN B.B. (1994) Chromoprotein- and pigment-dependent modeling of spectral light absorption in two dinoflagellates, *Prorocentrum minimum* and *Heterocapsa pygmaea*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 114: 245–258.
- JONES B., NOBLE M. & DICKEY T. (2001) Hydrographic and particle distribution over the Palos Verdes continental shelf: spatial, seasonal, and diurnal variability. *Cont. Shelf Res.*, 22: 945–965.
- KARENTZ D. (1994) Ultraviolet tolerance mechanisms in Antarctic marine organisms. In: C.S. Weiler and P.A. Penhale, Editors, *Ultraviolet radiation in Antarctica*:

measurements and biological effects Vol. 62, Amer. Geophys. Union, Washington, pp. 93–110.

- KARENTZ D., MCEUEN F.S., LAND M.C. AND DUNLAP W.C. (1991) Survey of mycosporine-like amino acid compounds in Antarctic marine organisms: potential protection from ultraviolet exposure. *Mar. Biol.*, 108:157–166.
- KIEFER D.A. & BERWALD J. (1992) A random encounter model for the microbial planktonic community. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 457–467.
- KIEFER D.A., & SOOHOO J.B. (1982) Spectral absorption by marine particles of coastal waters of Baja California. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 492-499.
- KIRK J.T.O. (1994) *Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- KISHINO M., TAKAHASHI N., OKAMI N., & ICHIMURA S. (1985) Estimation of the spectral absorption coefficients of phytoplankton in the sea. *Bull. Mar. Sci.*, 37: 634-642.
- KITCHEN J.C. & ZANEVELD J.R.V. (1990) On the noncorrelation of the vertical structure of light scattering and chlorophyll *a* in the CASE I waters. *J. Geophys. Res.*, 95(C11): 20237-20246.
- KITIDIS V., STUBBINS A.P., UHER G., UPSTILL GODDARD R.C., LAW C.S. & WOODWARD E.M.S. (2006) Variability of chromophoric organic matter in surface waters of the Atlantic Ocean. *Deep Sea Res. II.*, 53(14-16): 1666-1684, doi:10.1016/j.dsr2.2006.05.009.
- KORSHIN G.V., CHI-WANG L.I. & BENJAMIN M.M. (1997) Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy. Evaluation of a consistent theory. *Water Res.*, 31(7): 1787-1795.
- KUWAHARA V.S., OGAWA H., TODA T., KIKUCHI T. & TAGUCHI S. (2000) Variability of bio-optical factors influencing the seasonal attenuation of ultraviolet radiation in temperate coastal waters of Japan. *Photochem Photobiol.*, 72:193–199.

- KYEWALYANGA M.N., PLATT T. & SATHYENDRANATH S. (1997) Estimation of the photosynthetic action spectrum: implication for primary production models. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 146: 207–223.
- LAURION I., LAMI A.E.T. & SOMMARUGA R. (2002) Distribution of mycosporine-like amino acids and photoprotective carotenoids among freshwater phytoplankton assemblages. *Aquat. Microb. Ecol.*, 26(3): 283-294.
- LEAVITT P.R., VINEBROOKE R.D., DONALD D.B., SMOL J.P. & SCHINDLER D.W. (1997) Past ultraviolet radiation environments in lakes derived from fossil pigments. *Nat.*, 388: 457– 459.
- LEE, Z., K.L. CARDER, C.D. MOBLEY, R.G. STEWARD & J.S. PATCH (1998), Hyperspectral remote sensing for shallow waters. I. A semianalytical model, *Appl. Opt.*, 37(27): 6329-6338.
- LEE Z., CARDER K.L. & ARNONE R.A. (2002) Deriving inherent optical properties from water color: a multiband quasi-analytic algorithm for optically deep waters. *Appl. Opt.*, 41(27): 5755-5772.
- LEE Z.P. & HU C. (2006) Global distribution of case-1 waters: An analysis from seawifs measurements, *Remote Sens. Environ.*, 101: 270–276.
- LEE Z.P., CARDER K.L., & ARNONE R. (2002) Deriving inherent optical properties from water color: A multi-band quasi-analytical algorithm for optically deep waters. *Appl. Opt.*, 41: 5755-5772.
- LEWIS, M. R., M.-E. CARR, G. C. FELDMAN, W. ESAIAS, & C. MCCLAIN, (1990). Influence of penetrating solar radiation on the heat budget of the equatorial Pacific Ocean. *Nat.*, 347: 543–545.
- LISS P.S., MALIN G., TURNER S.M. & HOLIGAN P.M. (1994) Dimethyl sulphide and *Phaeocystis*: A review. *J Mar Syst.*, 5:41-53.
- LLEWELLYN C.A. & HARBOUR D.S. (2003) A temporal study of mycosporine-like amino acids in surface water phytoplankton from the English Channel and correlation with solar irradiation. *J Mar. Biol. Assoc. UK*, 83: 1-9.

- LOHRENZ S., WEIDEMANN E. & TUEL M. (2003) Phytoplankton spectral absorption as influenced by community size structure and pigment composition. *J. Plankton Res.*, 25 (1): 35-61.
- LOISEL H. & MOREL A. (1998) Light scattering and chlorophyll concentration in case 1 waters: a re-examination. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 847-857.
- LOISEL H., BOSCH E., STRAMSKI D., OUBELKHEIR K. & DESCHAMPS P.Y. (2001) Seasonal variability of the backscattering coefficient in the Mediterranean Sea on Satellite SeaWiFS imagery. *Geophys. Res. Letters.*, 28: 4203–4206.
- LOISEL H., NICOLAS J-M., SCIANDRA, A., STRAMSKI, D., & POTEAU A. (2006) Spectral dependency of optical backscattering by marine particles from satellite remote sensing of the global ocean. *J. Geophys. Res.*, 111(C9): C0902410.1029/2005JC003367.
- LOISEL H., MÉRIAUX X., BERTHON J.-F., POTEAU A. (2007) Investigation of the optical backscattering to scattering ratio of marine particles in relation to their biogeochemical composition in the eastern English Channel and southern North Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 52(2): 739-752.
- LONGHURST A., SATHYENDRANATH S., PLATT T. & CAVERHILL C. (1995) An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data. *J. Plankton Res.*, 17:1245-71.
- LUTZ V.A. & CARRETO J.I. (1991) A new spectrofluorometric method for the determination of chlorophylls and degradation products & its application in two frontal areas of the Argentine Sea. *Cont. Shelf Res.* 11(5): 433-451.
- LUTZ V.A. SATHYENDRANATH S. & HEAD J.H. (1996) Absorption coefficient of phytoplankton: Regional variations in the North Atlantic. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 135:197-213.
- MACINTYRE H.L., KANA T.M., ANNING T. & GEIDER R.J. (2002) Photoacclimation of photosynthesis irradiance response curves and photosynthetic pigments in microalgae and cyanobacteria. *J. Phycol.*, 38: 17-38.

- MAGNUSON A., HARDING L.W., MALLONEE M.E. & ADOLF J.E. (2004) Bio-optical model for Chesapeake Bay and the middle Atlantic bight, *Est. Coast. Shelf Sci.* 61: 403–424.
- MAJCHROWSKI R. & OSTROWSKA M. (2000) Influence of photo- and chromatic acclimation on pigment composition in the sea, *Ocean.*, 42 (2): 157–175.
- MALONE T.C. (1980) Algal size. In: Morris I (ed) The physiological ecology of phytoplankton. Studies in ecology, Vol 7. University of California Press, Berkeley and Los Angeles, pp. 433–463.
- MARGALEF R. (1978) Life forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment. *Ocean. Acta.*, 1: 493-509.
- MARITORENA S., SIEGEL D.A., & PETERSON A.R. (2002) Optimization of a semianalytical ocean color model for global-scale applications. *Appl. Opt.* 41: 2705-2714.
- MARITORENA S., SIEGEL D.A., & O'REILLY J.E. (2004) Optical properties of oceanic Case 1 waters: Still an issue!! American Society of Limnology and Oceanography/ The Oceanography Society, *Ocean. Conference*, Honolulu, February 2004.
- MARRA J., TREES, C.C. & O'REILLY J.E. (2007) Phytoplankton pigment absorption: A strong predictor of primary productivity in the surface ocean, *Deep Sea Res.* 1., 54: 155–163.
- MARTOS P., & PICCOLO M.C. (1988) Hydrography of the Argentine Continental shelf between 38°and 42°S, *Cont. Shelf Res.*, 8: 1043– 1056.
- MATANO R.P., & PALMA E.D. (2007) The upwelling of downwelling currents. (*J. Phys.*, subm., em revisão).
- MCCARTHY M., PRATUM T., HEDGES J., BENNER R. (1997) Chemical composition of dissolved nitrogen in the ocean, *Nat.*, 390: 150–153.
- MILLÁN-NÚÑEZ E., SIERACKI M.E., MILLÁN-NÚÑEZ R., LARA-LARA J.R., GAXIOLA-CASTRO G.& TREES C.C. (2004) Specific absorption coefficient

- and phytoplankton biomass in the southern region of the California Current. *Deep Sea Res. II.*, 51: 817–826.
- MILLER W.L. (1994) Recent advances in the photochemistry of natural dissolved organic matter. In: Helz, G.R. (Ed.), *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, pp. 111–128.
- MILLER R. & ZEPP G. (1995) Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle. *Geophys. Res. Lett.*, 22: 417–420.
- MITCHELL B.G. & KIEFER D.A. (1988) Variability in pigment specific particulate fluorescence and absorption spectra in the Northeastern Pacific Ocean, *Deep Sea Res.*, 35: 665–689.
- MITCHELL B.G. (1990) Algorithms for determining the absorption coefficient of aquatic particulates using the quantitative filter technique (QFT) *Ocean Opt. X.*, 1302: 137–148.
- MITCHELL B.G. & HOLM-HANSEN O. (1991) Bio-optical properties of Antarctic Peninsula waters: Differentiation from temperate ocean models. *Deep Sea Res.*, 38: 1009–1028.
- MITCHELL B.G., BRICAUD, A., CARDER, K., CLEVELAND J., FERRARI G.M., GOULD R., KAHRU M., KISHINO M., MASKE H., MOISAN T., MOORE L., NELSON N., PHINNEY D., REYNOLDS R.A., SOSIK H., STRAMSKI D., TASSAN S., TREES C., WEIDEMANN A. WIELAND J.D. & VODACEK A. (2000) Determination of spectral absorption coefficients of particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water samples, in *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 2*, edited by: Fargion, G. S., Mueller, J. L., & McClain, C. R., NASA, Goddard space flight center, Greenbelt, Maryland. pp: 125–153.
- MOBLEY C.D. (1994) *Light and Water: radiative transfer in natural waters*. Academic Press, New York.

- MOBLEY C.D., STRAMSKI D., BISSETT W.P., & BOSS E. (2004) Optical modeling of ocean waters: Is the Case 1 - Case 2 classification still useful? *Oceanogr.*, 17(2): 60-67.
- MOISAN T.A., OLAIZOLA M. & MITCHELL B.G. (1998) Xanthophyll cycling in *Phaeocystis antarctica*: changes in cellular fluorescence. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 169: 113–121.
- MOISAN T.A. & MITCHELL B.G. (1999) Photophysiological acclimation of *Phaeocystis antarctica* Karsten under light limitation. *Limnol. Oceanogr.*, 44: 247–258.
- MOISAN T.A. & MITCHELL B.G. (2001) UV absorption by mycosporine-like amino acids in *Phaeocystis antarctica* Karsten induced by photosynthetically available radiation. *Mar. Biol.*, 138: 217-227.
- MONTEREY G. I. & LEVITUS S. (1997) Climatological cycle of mixed layer depth in the world ocean. U.S. Gov. Printing Office, NOAA NESDIS, 5 pp.
- MOORE L.R, GOERICKE R. & CHISHOLM S.W. (1995) Comparative physiology of *Synechococcus* & *Prochlorococcus*: Influence of light & temperature on growth, pigments, fluorescence and absorptive properties. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 116: 259-275.
- MORAN M.A. & ZEPP R.G. (1997) Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 42(6): 1317-1324.
- MOREL A., PRIEUR E.L. (1977) Analysis of variations in ocean color. *Limnol. Oceanogr.*, 22: 709–722.
- MOREL. A. (1980) In-water and remote measurements of ocean color. *Bound. Layer Met.*, 18: 177–201.
- MOREL A., & GORDON H.R. (1980) Report of the working group on water color, *Boundary Layer Meteorol.*, 18: 343-355.

- MOREL A. & BRICAUD A. (1981) Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton, *Deep Sea Res.*, 28: 1375-1393.
- Morel A. (1987) Chlorophyll-specific scattering coefficient of phytoplankton. A simplified theoretical approach. (1987) *Deep Sea Res.*, 34: 1093–1105.
- MOREL A. (1988) Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (Case I waters) *J. Geophys. Res.*, 93(C9): 10,749–10,768.
- MOREL A. & AHN Y.H. (1990) Optical efficiency factors of free living marine bacteria: Influence of bacterioplankton upon the optical properties and particulate organic carbon in oceanic waters. *J. Mar. Res.*, 48: 145–175.
- MOREL A. (1991) Light and marine photosynthesis: a spectral model with geochemical and climatological implications. *Prog. Oceanogr.*, 26: 263-306.
- MOREL A. & MARITORENA S. (2001) Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal. *J. Geophys. Res.*, 106: 7163-7180.
- MOREL A., GENTILI B., CHAMI M., & RAS J. (2006) Bio-optical properties of high chlorophyll Case 1 waters, and of yellow-substance dominated Case 2 waters, *Deep Sea Res. I.*, 53: 1439–1559.
- MOREL A., CLAUSTRE H., ANTOINE D. & GENTILI B. (2007) Natural variability of bio-optical properties in Case 1 waters: attenuation and reflectance within the visible and near-UV spectral domains, as observed in South Pacific and Mediterranean waters, *Biogeos.*, 4: 2147-2178.
- NEALE P.J., BANASZAK A.T. & JARRIEL C.R. (1998) Ultraviolet sunscreens in *Gymnodinium sanguineum* (Dinophyceae): mycosporine-like amino acids protect against inhibition of photosynthesis, *J. Phycol.*, 34: 928–938.
- NELSON N.B., SIEGEL D.A. & MICHAELS A.F. (1998) Seasonal dynamics of colored dissolved organic material in the Sargasso Sea. *Deep Sea Res.*, 45: 931–957.
- NELSON N.B. & SIEGEL D.A. (2002) Chromophoric DOM in the open ocean. In: Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Hansell, D.A., & Carlson, C.A. (eds), Academic Press, San Diego, pp. 774.

- NELSON N.B., SIEGEL D.A. & YODER J.A. (2004) The spring bloom in the northwestern Sargasso Sea: spatial extent and relationship with winter mixing *Deep Sea Res. II*, 51(10-11): 987-1000.
- O'REILLY J., MARITORENA S., MITCHELL B.G., SIEGEL D., CARDER K.L. GARVER S. KAHRU M. & MCCLAIN C. (1998) Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS. *J. Geophys. Res.*, 103: 24937-24953.
- ORCE V.L. & HELBLING E.W. (1997) Latitudinal uvr-par measurements in Argentina: Extent of the "ozone hole", *Global and Planetary Change* 15. pp. 113–121.
- PÉREZ I. AGUIRRE DE CARCER TOCHO J.O., CRINO E., RANEA SANDOVAL H.F. & BERNI M.E. (1998) The extent of the ozone hole over South America during the spring of 1993, 1994 and 1995, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 31: 812-819.
- PÉREZ G., QUEIMALIÑOS C, BALSEIRO E.G. & MODENUTTI B. (2007) Phytoplankton absorption spectra along the water column in deep North Patagonian Andean lakes (Argentina) *Limnol. Oceanogr.*, 37:3-16.
- PETERSON R.G. & L. STRAMMA (1991) Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean, *Progr. Oceanogr.*, 26: 1–73.
- PLATT T. & SATHYENDRANATH S. (1988) Oceanic primary production: Estimation by remote sensing at local and regional scales. *Sci.*, 241: 1613-1620.
- PODESTÁ G.P. (1997) Utilización de datos satelitarios en investigaciones oceanográficas y pesqueras en el Océano Atlántico Sudoccidental, in *El Mar Argentino y sus Recursos Pesqueros*, vol. 1, edited by E. Boschi, pp. 195– 222, Inst. Nac. de Investigación y Desarrollo Pesquero, Mar del Plata, Argentina.
- POPE R.M. & FRY E.S. (1997): Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements, *Appl. Opt.*, 36: 8710–8723.
- PREISENDORFER R. W. (1961) Application of radioactive transfer theory to light measurements in the sea, Monogr. 10, *Int. Union of Geod. And Geophys.* Paris. pp. 11-30.

- PRIEUR L. & SATHYENDRANATH S. (1981) An optical classification of coastal and oceanic waters based on the specific spectral absorption curves of phytoplankton pigments, dissolved organic matter, and other particulate materials. *Limnol. Oceanogr.*, 26: 671-689.
- REYNOLDS R.A., STRAMSKI D. & MITCHELL E.B.G. (2001) A chlorophyll-dependent semianalytical reflectance model derived from field measurement of absorption and backscattering coefficients within the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.*, 106(C4): 7125–7138.
- RICHARDSON K., BEARDALL J. & RAVEN J.A. (1983) Adaptation of unicellular algae to irradiance: an analysis of strategies. *New Phytol.*, 93: 157–171.
- RIEGGER L. & ROBINSON D. (1997) Photoinduction of UV-absorbing compounds in Antarctic diatoms & *Phaeocystis antarctica*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 160: 13–25.
- RIVAS A.L. & PIOLA A.R. (2002) Vertical stratification at the shelf off northern Patagonia, *Cont. Shelf Res.*, 22: 1549– 1558.
- RIVAS A.L., DOGLIOTTI A.I. & GAGLIARDINI D.A. (2006) Seasonal variability in satellite-measured surface chlorophyll in the Patagonian Shelf. *Cont. Shelf Res.*, 26: 703-720.
- ROESLER C., PERRY M., & CARDER K. (1989) Modeling in situ phytoplankton absorption from total absorption spectra in productive inland marine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 34:1510–1523.
- ROESLER C.S., & BOSS E. (2003) Spectral beam attenuation coefficient retrieved from ocean color inversion. *Geophys. Res. Lett.*, 30: 1468, doi:10.1029/2002GL016185.
- ROESLER C.S. & PERRY M.J. (1995) In situ phytoplankton absorption, fluorescence emission, and particulate backscattering spectra determined from reflectance. *J. Geophys. Res.*, 100: 13279-13294.
- ROMERO, S.I., A.R. PIOLA, M. CHARO Y. & GARCIA C.A.E. (2006) Chlorophyll-a variability off Patagonia based on SeaWiFS data. *J. Geophys. Res.*, 111: C05021, doi:10.1029/2005JC003244.

- SAKSHAUG E., BRICAUD A., DANDONNEAU Y., FALKOWSKI P.G., KIEFER D.A., LEGENDRE L., MOREL A., PARSLOW J. & TAKAHASHI M. (1997) Parameters of photosynthesis: definitions, theory and interpretation results. *J. Plankton Res.*, 19(1): 1637–1670.
- SARACENO M., PROVOST C. & PIOLA A.R. (2005) On the relationship between satellite retrieved surface temperature fronts and chlorophyll-a in the Western South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 110: C11016, doi:10.1029/2004JC002736.
- SATHYENDRANATH S., LAZZARA L. & PRIEUR L. (1987) Variations in the spectral values of specific absorption of phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.*, 32: 403–415.
- SATHYENDRANATH S., COTA G., STUART V., MAASS H. & PLATT T. (2001) Remote sensing of phytoplankton pigments: a comparison of empirical and theoretical approaches, *Int. J. Remote Sens.*, 22: 249–273.
- SATHYENDRANATH S., WATTS L., DEVRED E., PLATT T., CAVERHILL C. & MAASS H. (2004) Discrimination of diatoms from other phytoplankton using ocean-color data, *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 272: 59–68.
- SCHLOSS I.R., FERREYRA, FERRARIO G.A., ALMANDOZ M.E., CODINA G.O., BIANCHI R., BALESTRINI A.A., OCHOA C.F., RUIZ PINO H.A., D. POISSON, A. (2007) Role of plankton communities in sea-air variations in pCO₂ in the SW Atlantic Ocean. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 332: 93–106.
- SCHWARZ J.N., KOWALCZUK P., KACZMAREK S., COTA G.F., MITCHELL B.G., KAHRU M., CHAVEZ F.P., CUNNINGHAM A., MCKEE D., GEGE P., KISHINO M., PHINEY D.A. & RAINE R. (2002) Two models for absorption by coloured dissolved organic matter (CDOM). *Oceanol.*, 44(2): 209–241.
- SIEGEL D.A. & MICHAELS A.F. (1996) Quantification of non-algal attenuation in the Sargasso Sea: implications for biogeochemistry and remote sensing. *Deep Sea Res. II.*, 43: 321–345.
- SIEGEL D.A., MARITORENA S., NELSON N.B., HANSELL D.A., & LORENZI-KAYSER M. (2002) Global distribution and dynamics of colored dissolved and

- detrital organic materials. *J. Geophys. Res.*, 107(C12): 3228, doi:10.1029/2001JC000965.
- SIEGEL D.A., S. MARITORENA, N.B. NELSON, M.J. BEHRENFELD, C.R. MCCLAIN. (2005) Colored dissolved organic matter and its influence on the satellite-based characterization of the ocean biosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 32, L20605, doi:10.1029/2005GL024310.
- SIEGEL D.A., S. MARITORENA, N.B. NELSON, M.J. BEHRENFELD. (2005) Independence and interdependences among global ocean color properties: Reassessing the bio-optical assumption. *J. Geophys. Res.* 110: C07011, doi:10.1029/2004JC002527.
- SIGNORINI S.R., GARCIA V.M.T., PIOLA A.R., GARCIA C.A.E., MATA M.M. & MCCLAIN C.R. (2006) Seasonal and interannual variability of coccolithophore blooms in the vicinity of the Patagonian shelf break (38°S – 52°S). *Geophys. Res. Lett.*, 33: L16610, doi:10.1029/2006GL026592.
- SOSIK, H.M. & MITCHELL B.G. (1991) Absorption, fluorescence, and quantum yield for growth in nitrogen-limited *Dunaliella tertiolecta*. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 910–921.
- SOSIK, H.M., VERNET M. & MITCHELL B.G. (1992) A comparison of particulate absorption properties between high- and mid-latitude surface waters. *Ant. J. U.S.* 27: 162-164.
- SOSIK, H.M. & MITCHELL B.G. (1995) Light absorption by phytoplankton, photosynthetic pigments and detritus in the California Current System. *Deep Sea Res. I.* 42: 1717-1748.
- SOSIK H.M. (1996) Bio-optical modeling of primary production: consequences of variability in quantum yield and specific absorption. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 143: 225-238.
- STAEHR P.A., HENRIKSEN P. & MARKAGER S. (2002) Photoacclimation of four marine phytoplankton species to irradiance and nutrient availability. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 238: 47–59.

- STAEHR P.A. & MARKAGER S. (2004) Parametrization of the chlorophyll a-specific in vivo light absorption coefficient covering estuarine, coastal and oceanic waters. *International. J. Remote Sens.*, 25: 5117-5130.
- STON J., & KOSAKOWSKA A. (2000) Qualitative and quantitative analysis of Baltic phytoplankton pigments. *Oceanol.*, 42 (4): 449-471.
- STRAMSKA M., STRAMSKI D., HAPTER R., KACZMAREK S., & STON J. (2003) Bio-optical relationships and ocean color algorithms for the north polar region of the Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 108(C5): 3143, doi:10.1029/2001JC001195.
- STRAMSKI D. & KIEFER D.A. (1991) Light scattering by microorganisms in the open ocean. *Prog. Oceanogr.*, 28: 343–383.
- STRAMSKI D., REYNOLDS R.A., KAHRU M. & MITCHELL B.G. (1999) Estimation of particulate organic carbon in the ocean from satellite remote sensing. *Sci.*, 285(5425): 239-242.
- STRAMSKI D., BOSS, E., BOGUCKI D., & VOSS K. (2004) The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean, *Prog. Oceanogr.*, 61: 27–56.
- STRAMSKI D., REYNOLDS R.A., BABIN M., KACZMAREK S., LEWIS M.R., RÖTTGERS R., SCIANDRA A., STRAMSKA M., TWARDOWSKI M.S., FRANZ B.A. & CLAUSTRE H. (2008) Relationships between the surface concentration of particulate organic carbon and optical properties in the eastern South Pacific & eastern Atlantic Oceans, *Biogeos.*, 5: 171-201.
- STUART V., ULLOA O., ALARCÓN G., SATHYENDRANATH S., MAJOR H., HEAD E.J.H. & PLATT T. (2004) Bio-optical characteristics of phytoplankton populations in the upwelling system off the coast of Chile. *Rev. Chilena Hist. Nat.*, 77: 87-105.
- STUART V., SATHYENDRANATH S., PLATT T., MAASS H. & IRWIN B.D. (1998) Pigments and species composition of natural phytoplankton populations: effect on the absorption spectra. *J. Plankton Res.*, 20: 187–217.
- SUBRAMANIAM A., CARPENTER E.J., & FALKOWSKI P.G. (1999) Bio-optical properties of the marine diazotrophic cyanobacteria *Trichodesmium* spp. II. A reflectance model for remote sensing. *Limnol. Oceanogr.*, 44: 618-627.

- SUBRAMANIAM A., BROWN C.W., HOOD R.R., CARPENTER E.J., & CAPONE D.G. (2002) Detecting *Trichodesmium* blooms in SeaWiFS imagery, *Deep Sea Res. II.*, 49: 107-121.
- TAKAHASHI T., FEELY R.A., WEISS R.F., WANNINKHOF R.H., CHIPMAN D.W., SUTHERLAND S.C. & TAKAHASHI T.T. (1997) Global air-sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea-air pCO₂ difference. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 94: 8292–8299.
- TAKAHASHI T., SUTHERLAND S.C., SWEENEY C., POISSON A., METZL N., TILBROOK B., BATES N., WANNINKHOF R., FEELY R.A., SABINE C., OLAFSSON J. & NOJIRI Y. (2002) Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Res. II.*, 49:1601-1622.
- TENÓRIO, M. M. B. (2006) Les cyanobactéries pélagiques en milieu tropical oligotrophe: occurrence, distribution et dynamique. Tese de Doutorado, Université Paris VI, França, p. 359.
- TASSAN S., (1998) Measurement of the light absorption by aquatic particulates retained on filters: determination of the optical pathlength amplification by the "Transmittance-Reflectance" method. *J. Plankton Res.*, 20: 1,699-1,709.
- TAYLOR A.H., GEIDER G.J. & GILBERT F.J.H. (1997) Seasonal and latitudinal dependencies of phytoplankton carbon-to-chlorophyll a ratios: results of a modelling study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 152: 51–66.
- TREES C.C., CLARK D.K., BIDIGARE R.R., ONDRUSEK M. & MUELLER J. (2000) Accessory pigments versus chlorophyll a concentrations within euphotic zone: a ubiquitous relationship. *Limnol. Oceanogr.*, 45: 1130-1143.
- TWARDOWSKI M.S., BOSS E., MACDONALD J.B., PEGAU W.S., BARNARD A.H. & ZANEVELD J.R. (2001) A model for estimating bulk refractive index from the optical backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in case I and case II waters. *J. Geophys. Res.*, 106: 14,129 – 14,142.

- TWARDOWSKI M.S. & DONAGHAY P.L. (2002) Photobleaching of aquatic dissolved materials: absorption removal, spectral alteration, and their interrelationship. *J. Geophys. Res.*, 07: 6.1–6.12.
- TWARDOWSKI M.S., BOSS E., SULLIVAN J.M. & DONAGHAY P.S. (2004) Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Mar. Chem.*, 89: 69–88.
- TWARDOWSKI M.S., LEWIS M., BARNARD A. & ZANEVELD J.R.V. (2005) In-water instrumentation and platforms for ocean color remote sensing applications, in: *Remote Sensing of Coastal Aquatic Waters*, edited by: Miller, R., Del Castillo, C., and McKee, B., Springer Publishing, Dordrecht, Netherlands, pp. 69–100.
- UITZ J., CLAUSTRE H., MOREL A. & HOOKER S.B. (2006) Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll. *J. Geophys. Res.*, 111: C08005, doi.10.1029/2005JC003207.
- ULLOA O., SATHYENDRANATH S. & PLATT T. (1994) Effect of the particle-size distribution on the backscattering ratio in seawater. *Appl. Opt.*, 30: 7070-7077.
- VAILLANCOURT R.D., BROWN C.W., GUILLARD R.R.L. & BALCH W.M. (2004) Light backscattering properties of marine phytoplankton: Relationships to cell size, chemical composition and taxonomy, *J. Plankton Res.*, 26: 191–212.
- VERNET, M. & LORENZEN C.J. (1987) The presence of chlorophyll b and the estimation of phaeopigments in marine phytoplankton. *J. Plankton Res.* 9(2): 255-265.
- VERNET M., NEORI A. & HAXO F.T. (1989) Spectral properties and photosynthetic action in red-tide populations of *Prorocentrum micans* and *Gonyaulax polyedra*. *Mar. Biol.* 103: 365-371.
- VERNET M. & WHITEHEAD K. (1996) Release of ultraviolet-absorbing compounds by the red-tide dinoflagellate *Lyngolidinium polyedra*. *Mar. Biol.*, 127: 35–44.
- VILLAFANE V.E., BARBIERI E.S. & HELBLING E.W. (2004) Annual patterns of ultraviolet radiation effects on temperate marine phytoplankton off Patagonia, Argentina. *J. Plankton Res.* 26(2): 1–8.

- VODACEK N.V. BLOUGH M.D. DEGRANDPRE PELTZER E.T. & NELSON R.K. (1997) Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 674–686.
- VOSS K.J. (1992) A spectral model of the beam attenuation coefficient in the ocean and coastal areas, *Limnol. Oceanogr.*, 37: 501–509.
- WANG P., BOSS E., & ROESLER C. (2005) Uncertainties of inherent optical properties obtained from semi-analytical inversions of ocean color. *Appl. Opt.*, 44: 4074-4085.
- WELSCHMEYER N.A. (1994) Fluorometric Analysis of Chlorophyll-a in the Presence of Chlorophyll-B and Pheopigments. *Limnol. Oceanogr.*, 39(8): 1985-1992.
- WERDELL P.J., BAILEY S.W. (2005) An improved in-situ bio-optical dataset for ocean color algorithm development and satellite data product validation. *Remote Sens. Environ.*, 98: 122–140.
- WHITEHEAD K. & VERNET M. (2000) Influence of mycosporine-like amino acids (MAAs) on UV absorption by particulate and dissolved organic matter in La Jolla Bay. *Limnol. Oceanogr.*, 45: 1788–1796.
- WONG, C.Y., W.L. CHU, MARCHANT H. & PENG S.M. (2007). Comparing the response of Antarctic, tropical and temperate microalgae to ultraviolet radiation (UVR) stress. *J. Applied Phycol.*, 19(6): 689-699.
- WRIGHT S.W. & JEFFREY S.W. (1987) Fucoxanthin pigment markers of marine phytoplankton analysed by HPLC and HPTLC, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 38: 259–266.
- YENTSCH C.S. & PHINNEY D.A. (1989) A bridge between ocean optics and microbial ecology. *Limnol. Oceanogr.*, 34:1698–1709.

8. TABELAS

Tabela 1 - Valores médios de [cla-a] em superfície, integrados na coluna de água e do ‘Índice de tamanho’ celular do fitoplâncton (Bricaud *et al.*, 2004) em superfície, com respectivos desvios-padrão, nos transectos realizados durante os cruzeiros de primavera (Patex II) e de verão (Patex III). O transecto I não foi ocupado no primeiro cruzeiro. No Patex III, não foi realizado fracionamento da [cla-a] no mesmo.

	[cla-a] superficial (mg.m ⁻³)		[cla-a] integrada na coluna de água (mg.m ⁻²)		‘Índice de tamanho’ (µm)	
	Patex II	Patex III	Patex II	Patex III	Patex II	Patex III
T1		0,7 ± 0,2		34,3 ± 13,9		
T2	2,1 ± 1,1	1,3 ± 0,4	110,3 ± 47,8	58,0 ± 15,0	15 ± 15	7 ± 4
T3	7,5 ± 2,6	1,3 ± 0,2	413,0 ± 141,0	50,6 ± 14,6	37 ± 6	7 ± 3
T4	6,2 ± 3,0	1,0 ± 0,1	192,1 ± 81,8	42,6 ± 12,0	25 ± 15	7 ± 2
T5	6,3 ± 3,0	1,8 ± 0,2	222,6 ± 114,4	61,2 ± 13,6	36 ± 6	9 ± 5
Médias	8,7	1,2	234,5	49,6	29	8

Tabela 2 - Coeficientes médios de absorção (m⁻¹) e respectivos desvios-padrão do material particulado total, do fitoplâncton, dos detritos, do material orgânico dissolvido colorido e contribuição relativa dos detritos sobre a absorção do material particulado total e do material não-algal total, para os dois cruzeiros. O intervalo de [cla-a] de superfície e de pico de fluorescência respectivo a cada período está apresentado.

Coeficiente de absorção (m ⁻¹) e contribuição relativa em 440 nm	Patex II	Patex III
	[cla-a] 0,92 a 12,05 mg.m ⁻³	[cla-a] 0,90 a 2,53 mg.m ⁻³
a _{part}	0,23 ± 0,08	0,13 ± 0,05
a _{fíto}	0,19 ± 0,07	0,10 ± 0,04
a _{det}	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,03
a _{det} /a _{part}	0,17 ± 0,06	0,17 ± 0,14
a _{cdm}	0,05 ± 0,03	0,09 ± 0,08
a _{cdm}	0,08 ± 0,04	0,10 ± 0,07
a _{det} /a _{cdm}	0,42 ± 0,15	0,23 ± 0,18

Tabela 3 – Valores de irradiância medidos nos horários de coleta entre 10 e 16 h, intervalos correspondentes de concentração de clorofila-a, de valores calculados de $slopea_{fito}$ entre 488 e 532 nm e das razões estimadas de carotenóides foto-protetores e fotossintéticos (PPC:PSC), com médias e respectivos desvios-padrão dos dois últimos (ver texto). Os valores obtidos por Eisner *et al.*, (2003) também estão apresentados, para comparação.

	Irradiância $\mu E\ m^{-2}\ s^{-1}$	[cla-a] $mg.m^{-3}$	$slopea_{fito}$	Média	PPC:PSC	Média
Patex II	1190-3110	0,9 – 12,0	- 0,012 a - 0,032	-0,018	0,56 a 2,12	1
Patex III	950-1174	0,2 – 2,5	- 0,019 a - 0,038	-0,029	1,07 a 2,56	1,9
Eisner <i>et al.</i> (2003)	600-1550	1,6 – 19,2	- 0,007 a - 0,024		0,01- 1	

9. FIGURAS

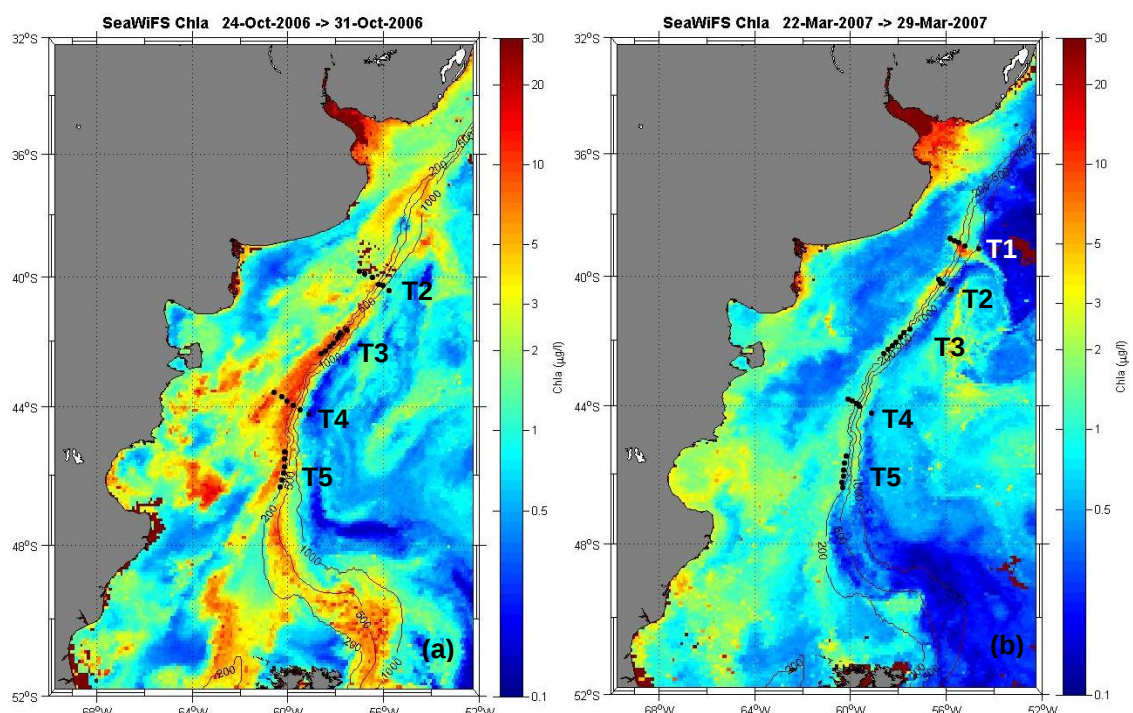


Figura 1 – Posições das estações oceanográficas, divididas por transectos (T1 a T5), ocupadas na região da quebra da plataforma da Argentina, durante os dois cruzeiros, sobre imagens médias de valores de concentração de clorofila-a ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) derivados pelo sensor SeaWiFS do período de 24 a 31 de outubro de 2006 (Patex II, esquerda, 26 estações) e do período de 22 a 29 de março de 2007 (Patex III, direita, 30 estações). O transecto 1 não foi ocupado no primeiro cruzeiro.

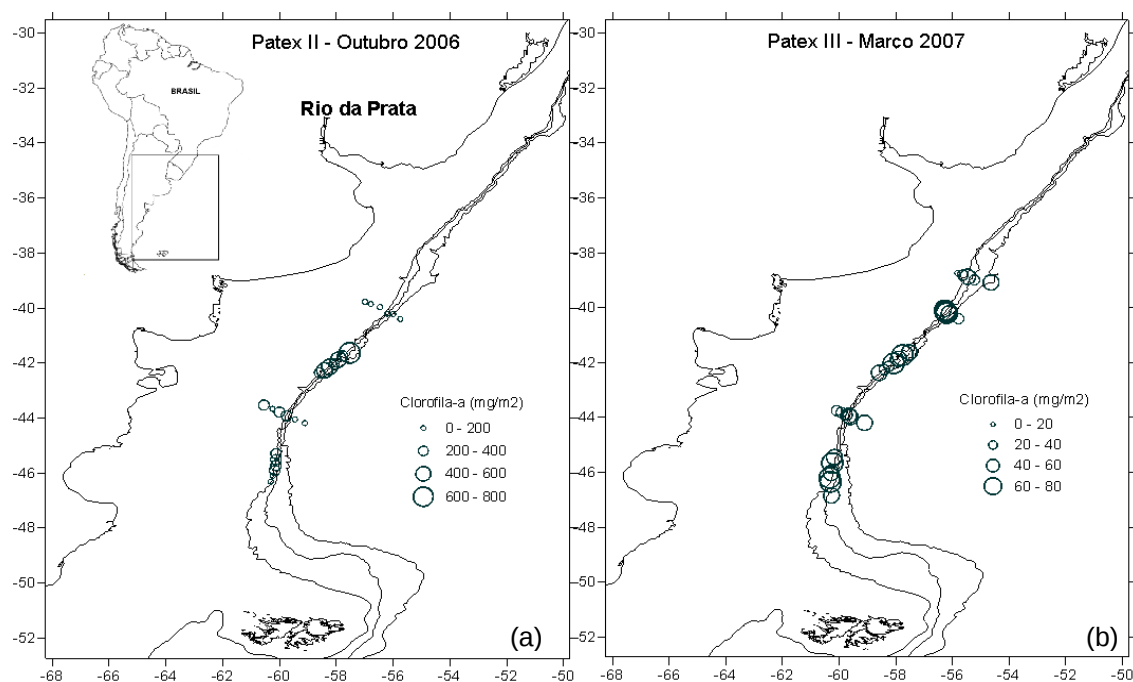


Figura 2 – Concentração de clorofila-a total integrada na coluna de água ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$) até 100m, nos transectos realizados durante os cruzeiros de (a) primavera (Patex II) e de (b) verão (Patex III). O transecto 1 não foi ocupado no primeiro cruzeiro. Note a diferença entre as escalas.

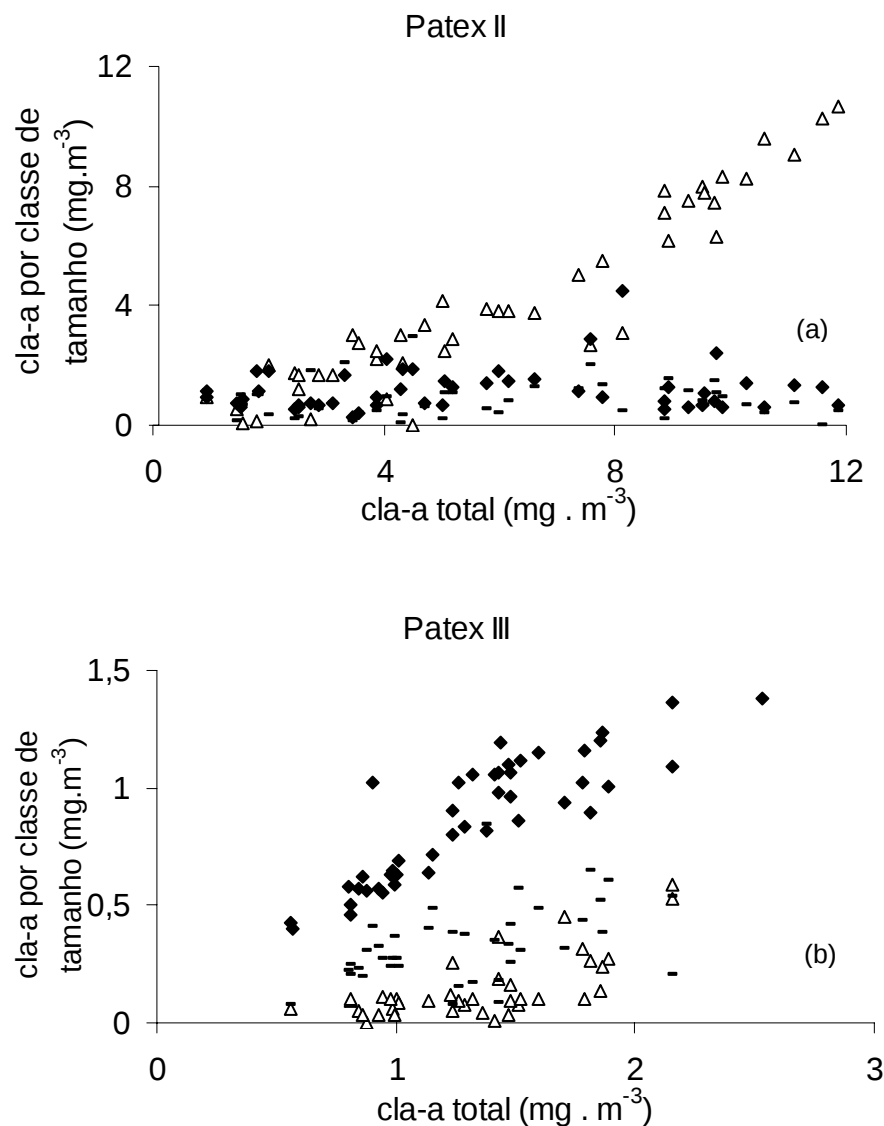


Figura 3 – [cla-a] total e de três classes de tamanho: microplâncton ($> 20 \mu\text{m}$, triângulo aberto), nanoplâncton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$, losango fechado) e picoplâncton ($< 3 \mu\text{m}$, traço) em superfície e pico de sub-superfície de fluorescência, durante os cruzeiros de (a) primavera (Patex II) e de (b) verão (Patex III). Note as diferentes escalas.

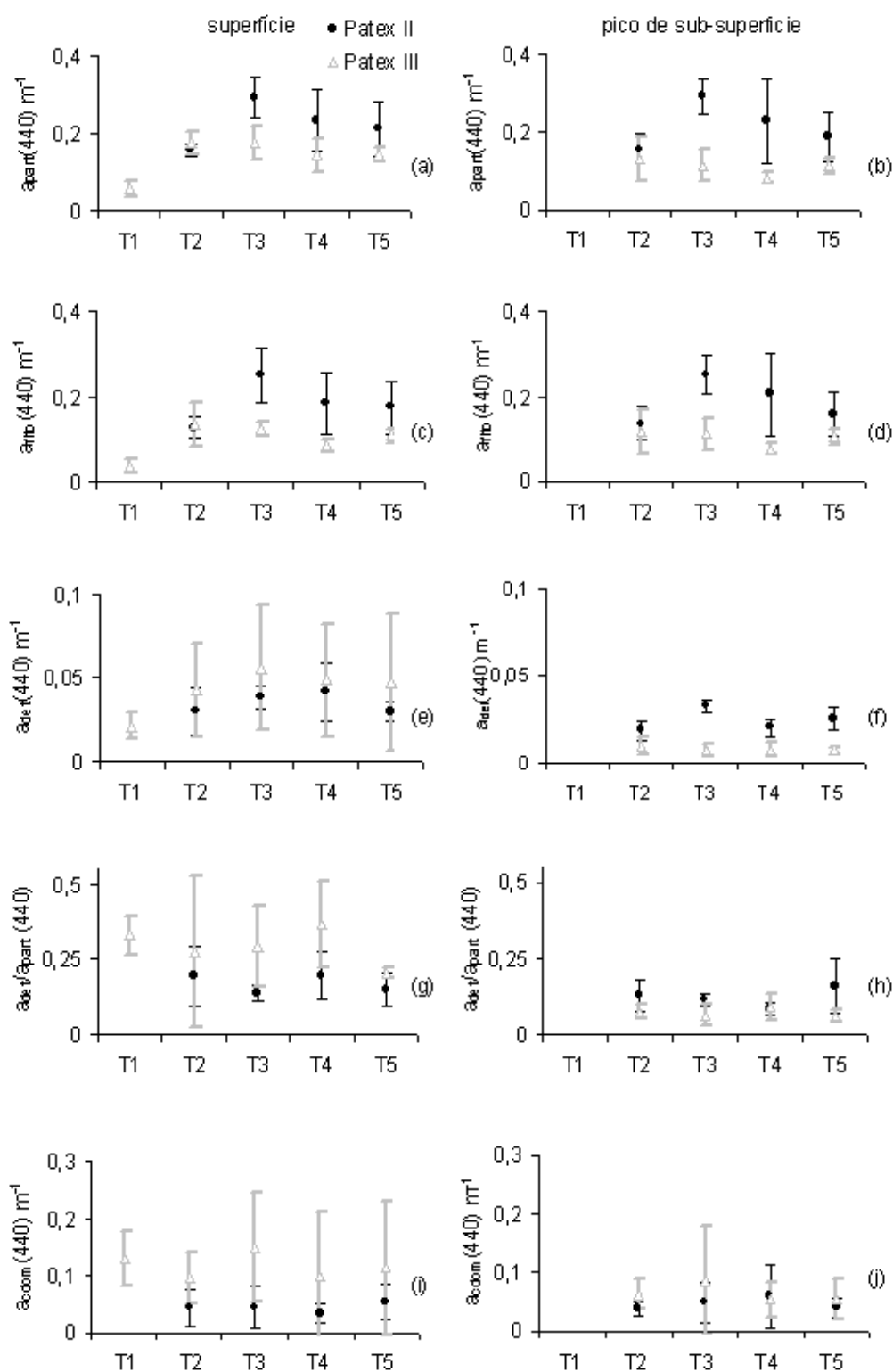


Figura 4 – Coeficientes médios de absorção (m^{-1}) e os respectivos desvios-padrão, em 440 nm, por transecto (ver Figura 2), (a,b) do material particulado total [$a_{part}(440)$], (c,d) do fitoplâncton [$a_{fito}(440)$], (e,f) dos detritos [$a_{det}(440)$], (g,h) da contribuição relativa da absorção dos detritos sobre a absorção do material particulado total [$a_{det}/a_{part}(440)$], (i,j) do material orgânico dissolvido colorido [$a_{cdom}(440)$], em superfície (esquerda) e em pico de fluorescência em sub-superfície (direita). Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão). O transecto 1 (T1) só foi ocupado no segundo cruzeiro e em superfície. Note as diferentes escalas.

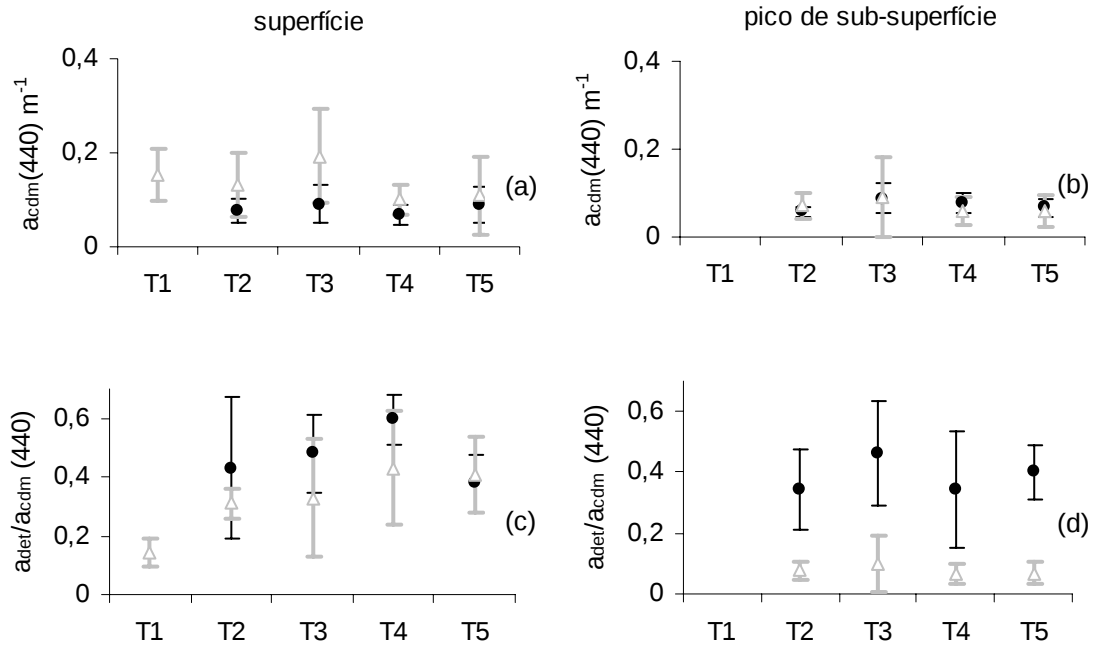


Figura 5 – Coeficientes médios de absorção (m^{-1}) e os respectivos desvios-padrão, em 440 nm, por transecto (ver Figura 2), (a,b) do material não-algal total [$a_{cdm}(440) = a_{det}(440) + a_{cdm}(440)$] e (c,d) da contribuição relativa da absorção dos detritos sobre a_{cdm} [$a_{det}/a_{cdm}(440)$]. Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão). O transecto 1 (T1) só foi ocupado no segundo cruzeiro e em superfície.

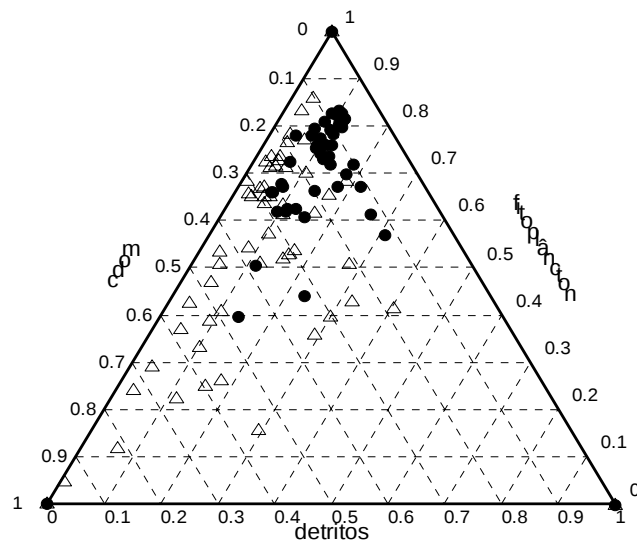


Figura 6 – Diagrama ternário ilustrando a contribuição relativa dos três componentes óticos (cdm , fitoplâncton, detritos) sobre a absorção total (excluindo-se o efeito da água) em 440 nm. Aqui, superfície e profundidade de pico de sub-superfície não estão diferenciados. Os símbolos fechados correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os abertos, ao Patex III (verão).

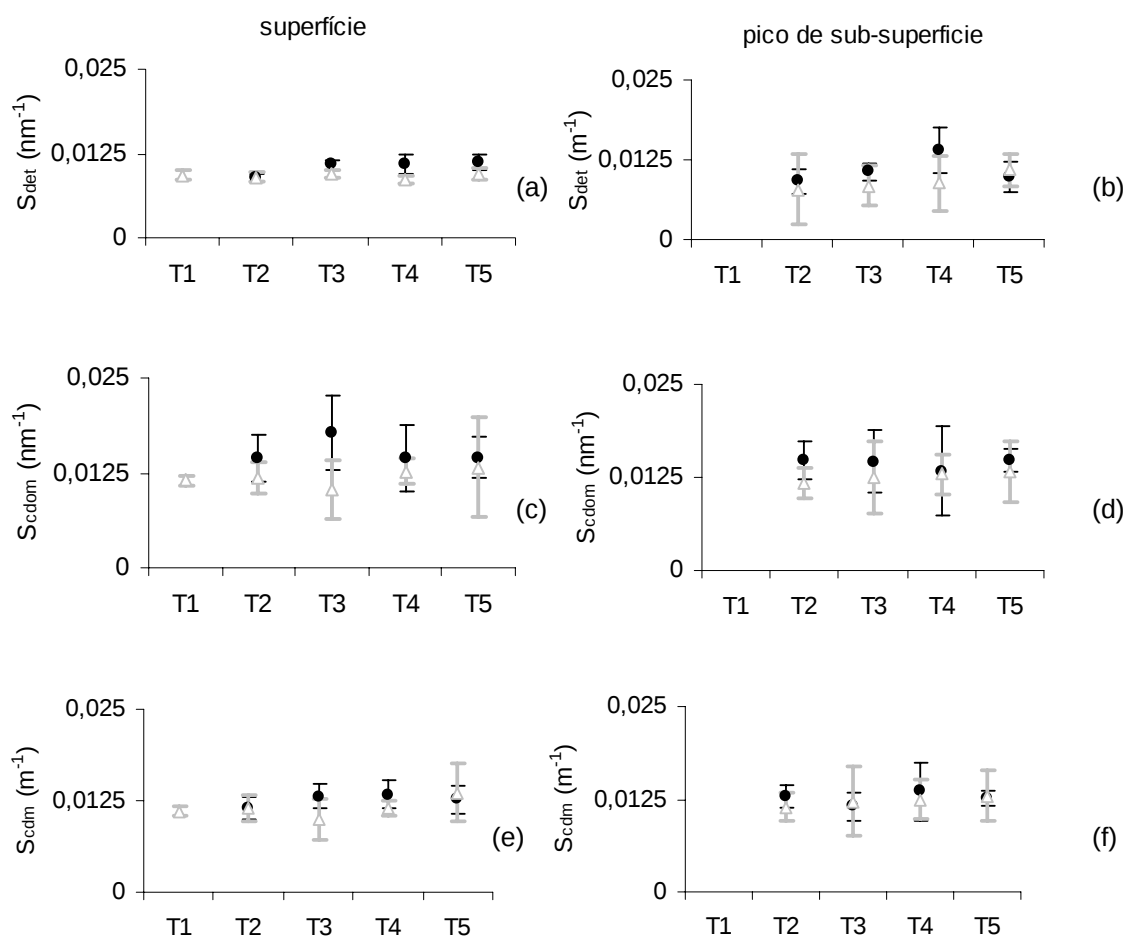


Figura 7 – Valores médios do comportamento espectral dos coeficientes de absorção (S , nm^{-1}) e os respectivos desvios-padrão, por transecto (a,b) dos detritos (S_{det}), (c,d) do material orgânico dissolvido colorido (S_{cdom}) e (e,f) do material não-algal total (S_{cdm}), ou seja, o valor de S ajustado sobre os espectros dos detritos e do $cdom$ somados. Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão). O transecto 1 (T1) só foi ocupado no segundo cruzeiro e em superfície.

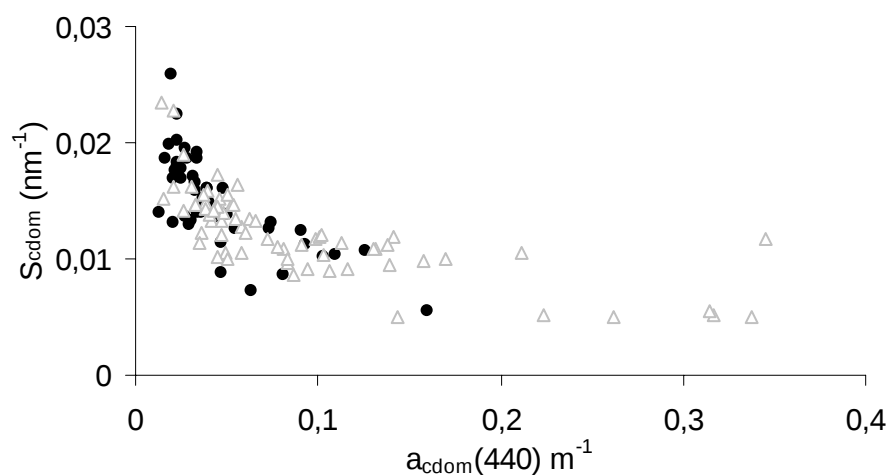


Figura 8 – Valores do comportamento espectral dos coeficientes de absorção do $cdom$ (S_{cdom} , nm^{-1}) como função de $a_{\text{cdom}}(440)$ m^{-1} . Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão).

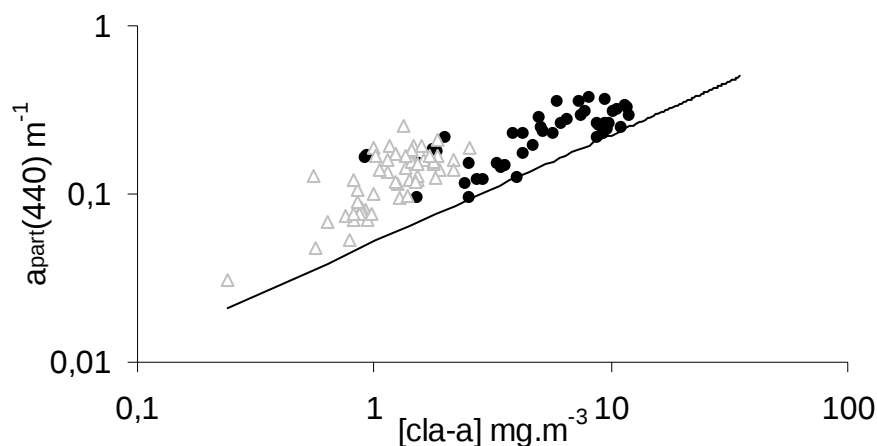


Figura 9 – Coeficientes de absorção do material particulado total, $a_{\text{part}}(440)$, como função da concentração de clorofila-a, $[\text{cla-a}]$, mg.m^{-3} . Todos os dados (superfície e da profundidade de pico de fluorescência) estão apresentados, sem diferenciação. Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão). Coeficientes de determinação obtidos por regressão potencial: Patex II, $r^2 = 0,60$ ($n=47$, Equação 10’); Patex III, $r^2=0,58$ ($n=60$, Equação 10’). Para comparação, a linha contínua (—) representa a relação obtida por Bricaud *et al.* [1998] (Equação 10’’).

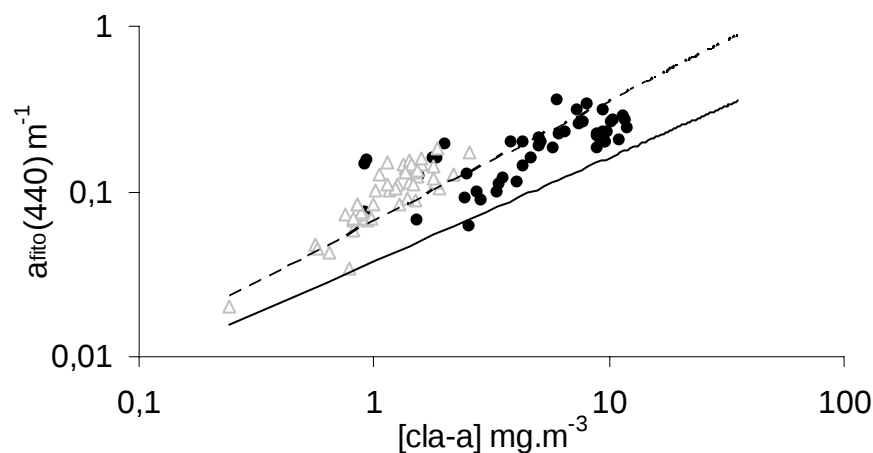


Figura 10 – Como a Figura 9, para o coeficiente de absorção do fitoplâncton, $a_{\text{fito}}(440)$. Coeficientes de determinação obtidos por regressão potencial: Patex II, $r^2 = 0,52$ ($n=47$, Equação 11’); Patex III, $r^2=0,77$ ($n=55$, Equação 11’). Para comparação, a linha contínua (—) representa a relação obtida por Bricaud *et al.* [1998] (Equação 11’’) e a linha pontilhada (----) corresponde a relação obtida por Bricaud *et al.* [2004] (Equação 11’’’).

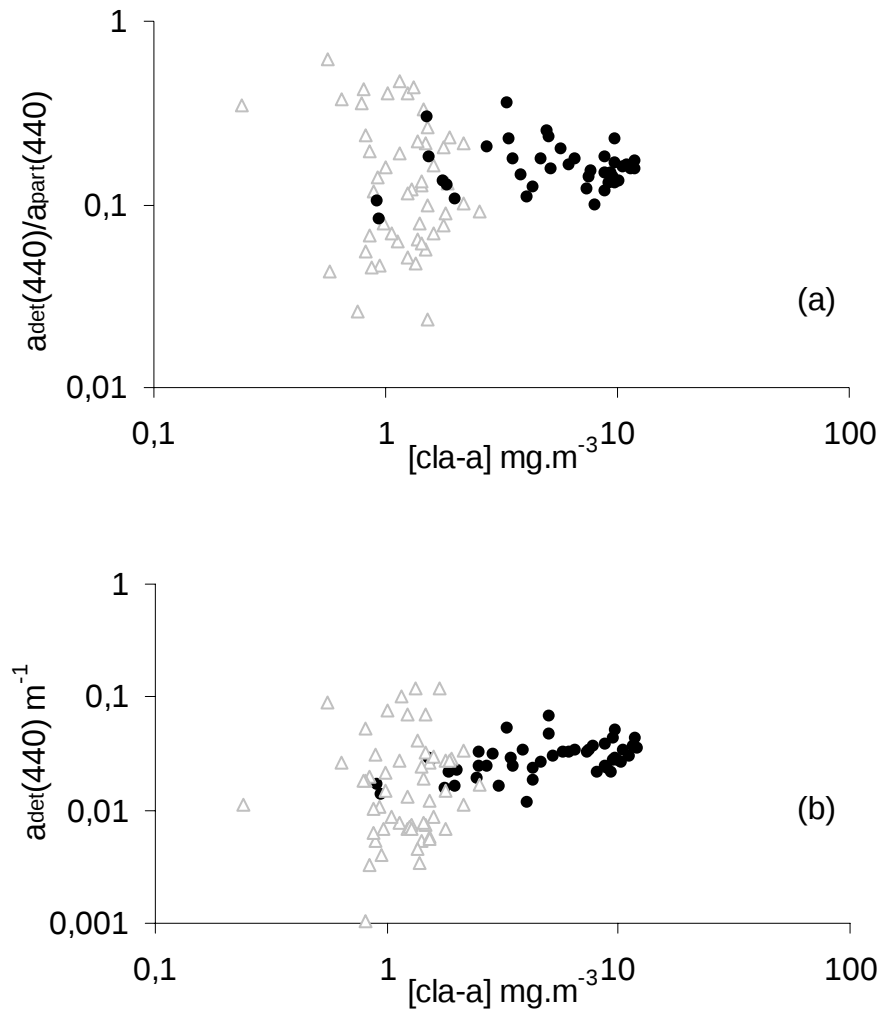


Figura 11 – (a) Contribuição relativa dos coeficientes de absorção dos detritos, $a_{det}(440)$, sobre os coeficientes de absorção do material particulado total, $a_{part}(440)$ [$a_{det}(440)/a_{part}(440)$], como função de $[cla-a]$. (b) Coeficientes de absorção dos detritos, $a_{det}(440)$, como função da concentração de clorofila-a, $[cla-a]$. Todos os dados (superfície e da profundidade de pico de fluorescência) estão apresentados, sem diferenciação. Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão).

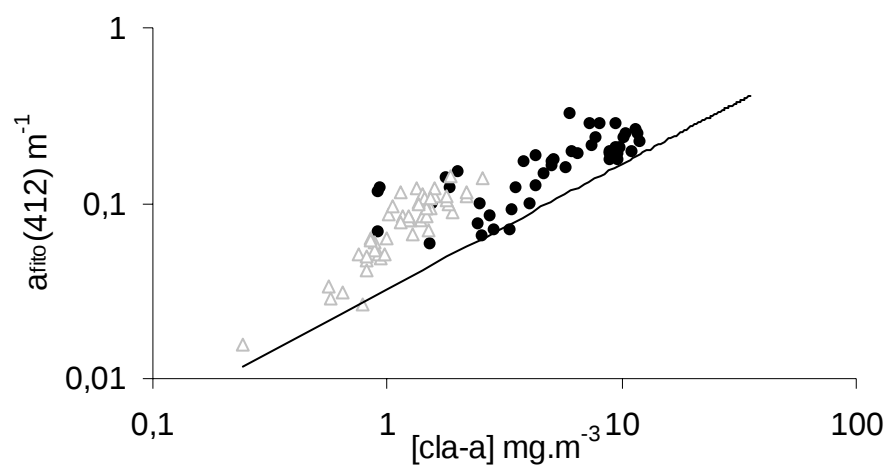


Figura 12 – Como a Figura 10, para o coeficiente de absorção do fitoplâncton, $a_{\text{fito}}(412)$. Para comparação, a linha contínua (—) representa a relação obtida por Bricaud *et al.* [1995].

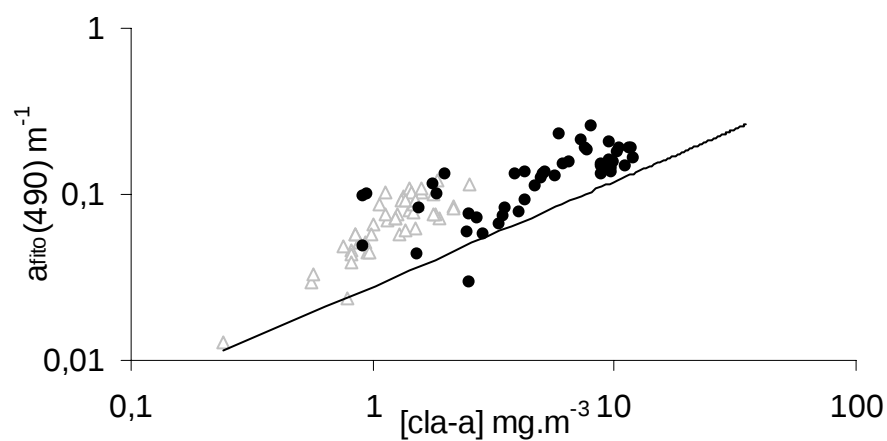


Figura 13 – Como a Figura 10, para o coeficiente de absorção do fitoplâncton, $a_{\text{fito}}(490)$. Para comparação, a linha contínua (—) representa a relação obtida por Bricaud *et al.* [1995].

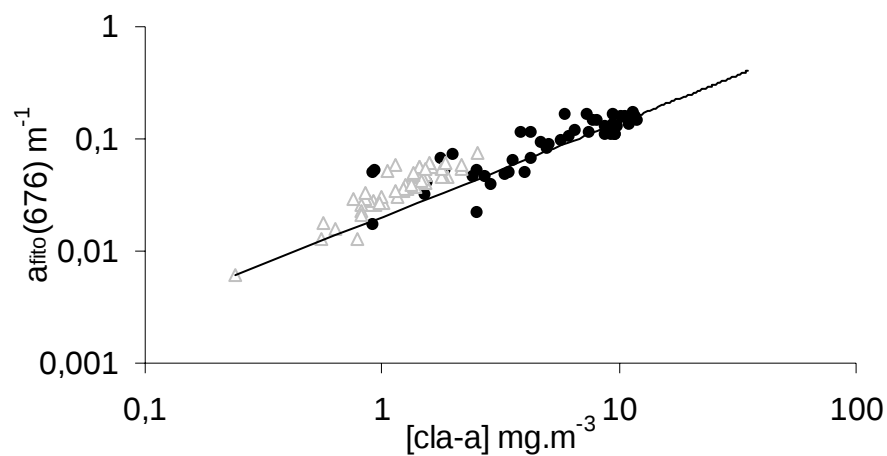


Figura 14 – Como a Figura 10, para o coeficiente de absorção do fitoplâncton, $a_{\text{fito}}(676)$. Coeficientes de determinação obtidos por regressão potencial: Patex II, $r^2 = 0,73$ ($n=47$, Equação 12’); Patex III, $r^2=0,84$ ($n=55$, Equação 12’). Para comparação, a linha contínua (–) representa a relação obtida por Bricaud *et al.* [1995] (Equação 12’’).

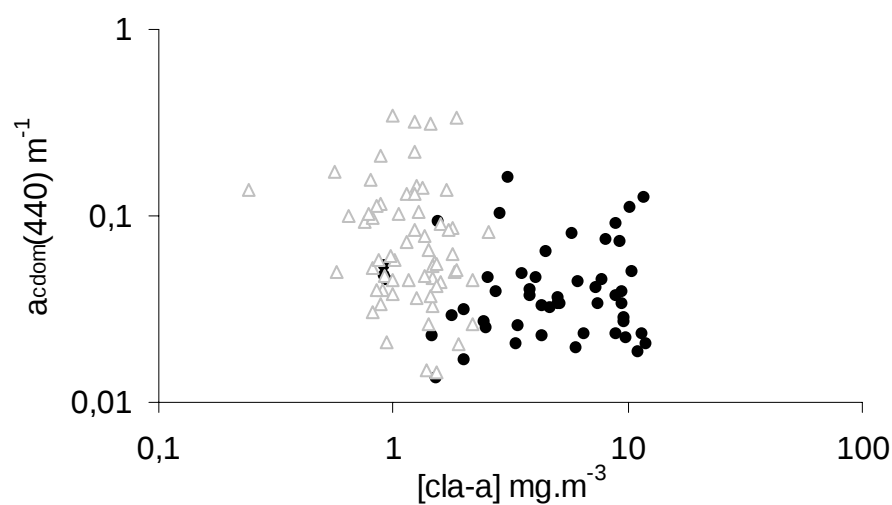


Figura 15 – Coeficientes de absorção do material orgânico dissolvido colorido, $a_{\text{cdom}}(440)$, como função da concentração de clorofila-a, $[cla-a]$, mg.m^{-3} . Todos os dados (superfície e da profundidade de pico de fluorescência) estão apresentados, sem diferenciação. Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão).

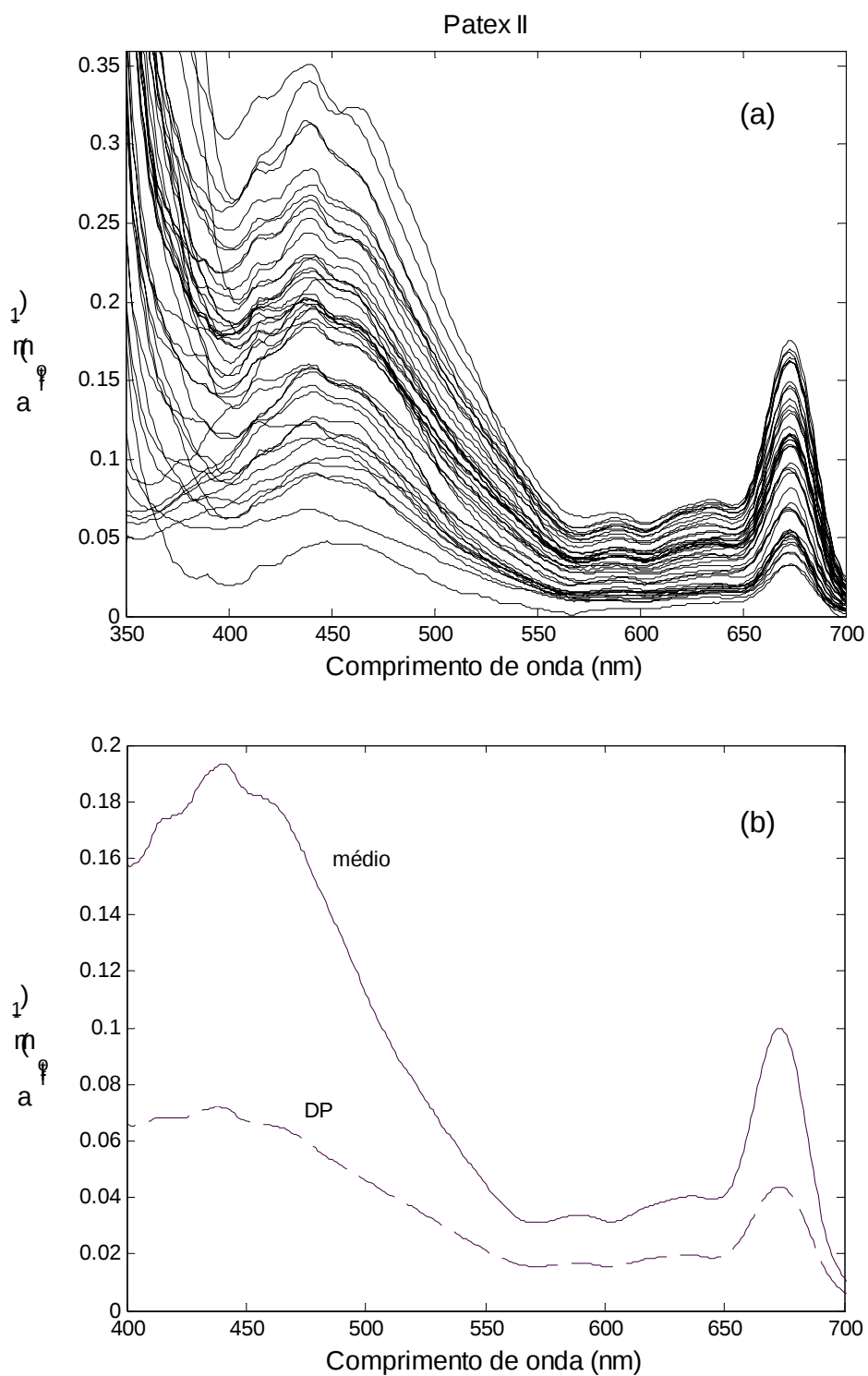


Figura 16 - (a) Espectros dos coeficientes de absorção do fitoplâncton, $a_{fito}(\lambda)$, do cruzeiro de primavera (Patex II), entre 350 e 700 nm; (b) Espectro médio e respectivo desvio-padrão (DP) dos espectros de (a). Note que, em (b), o menor comprimento de onda considerado é 400 nm.

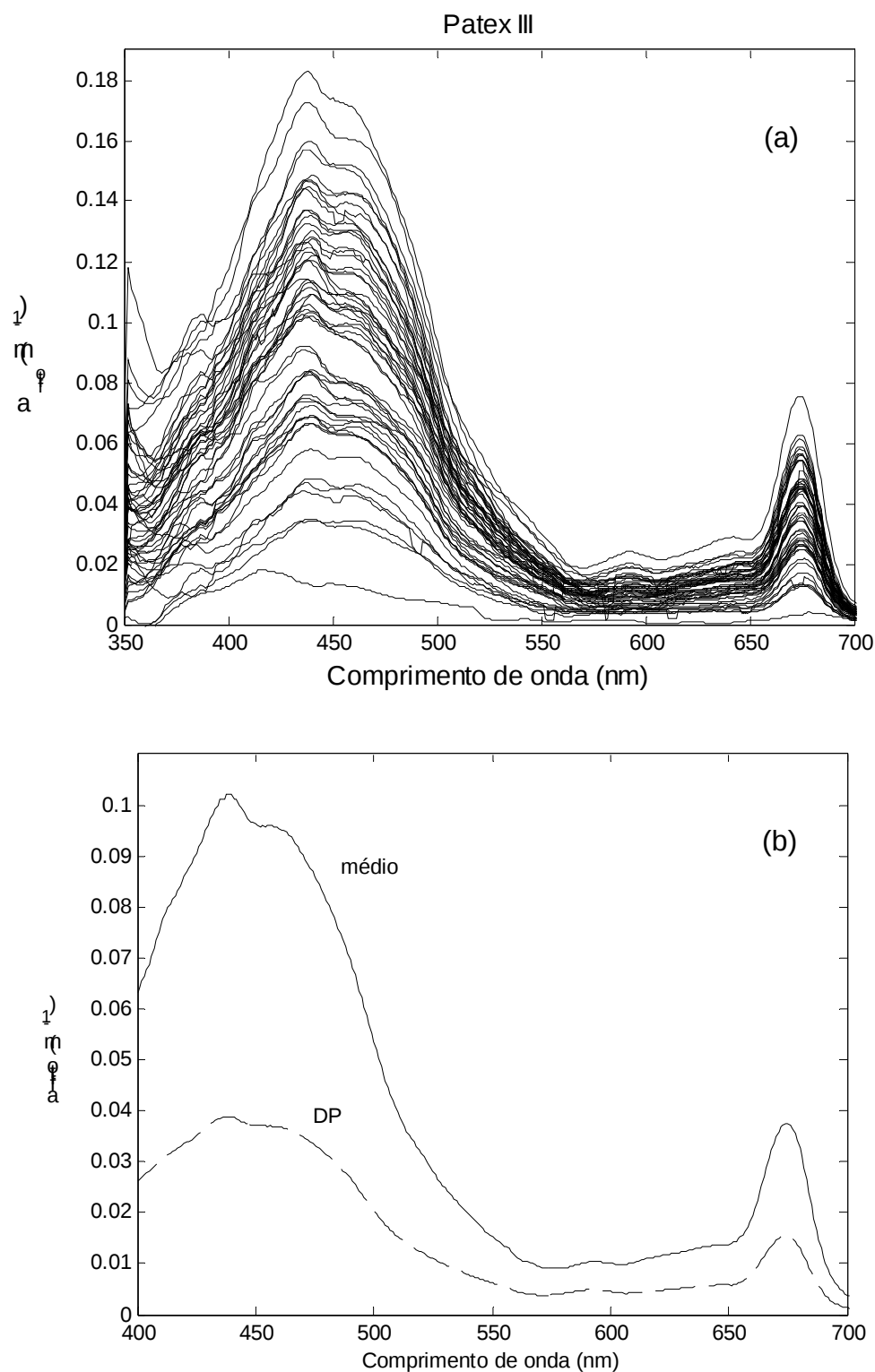


Figura 17 - (a) Espectros dos coeficientes de absorção do fitoplâncton, $a_{\text{fit}}(\lambda)$, do cruzeiro de verão (Patex III), entre 350 e 700 nm; (b) Espectro médio e respectivo desvio-padrão (DP) dos espectros de (a). Note que, em (b), o menor comprimento de onda considerado é 400 nm.

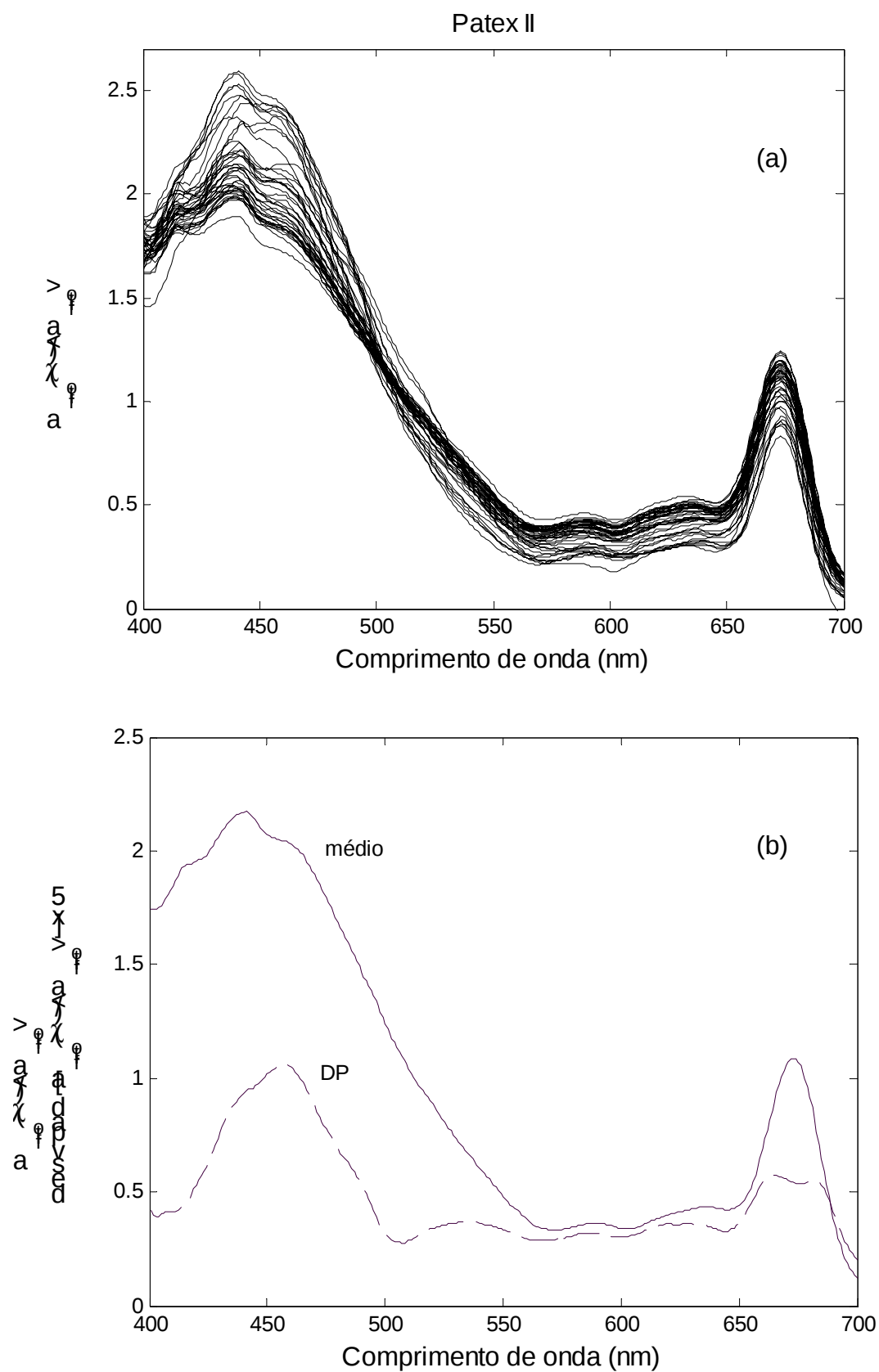


Figura 18 – (a) Espectros de absorção do fitoplâncton normalizados [$a_{fit}(\lambda)/\langle a_{fit} \rangle$] do cruzeiro de primavera (Patex II); (b) Espectro médio e respectivo desvio-padrão (DP) dos espectros de (a). Os valores de DP foram multiplicados por 5.

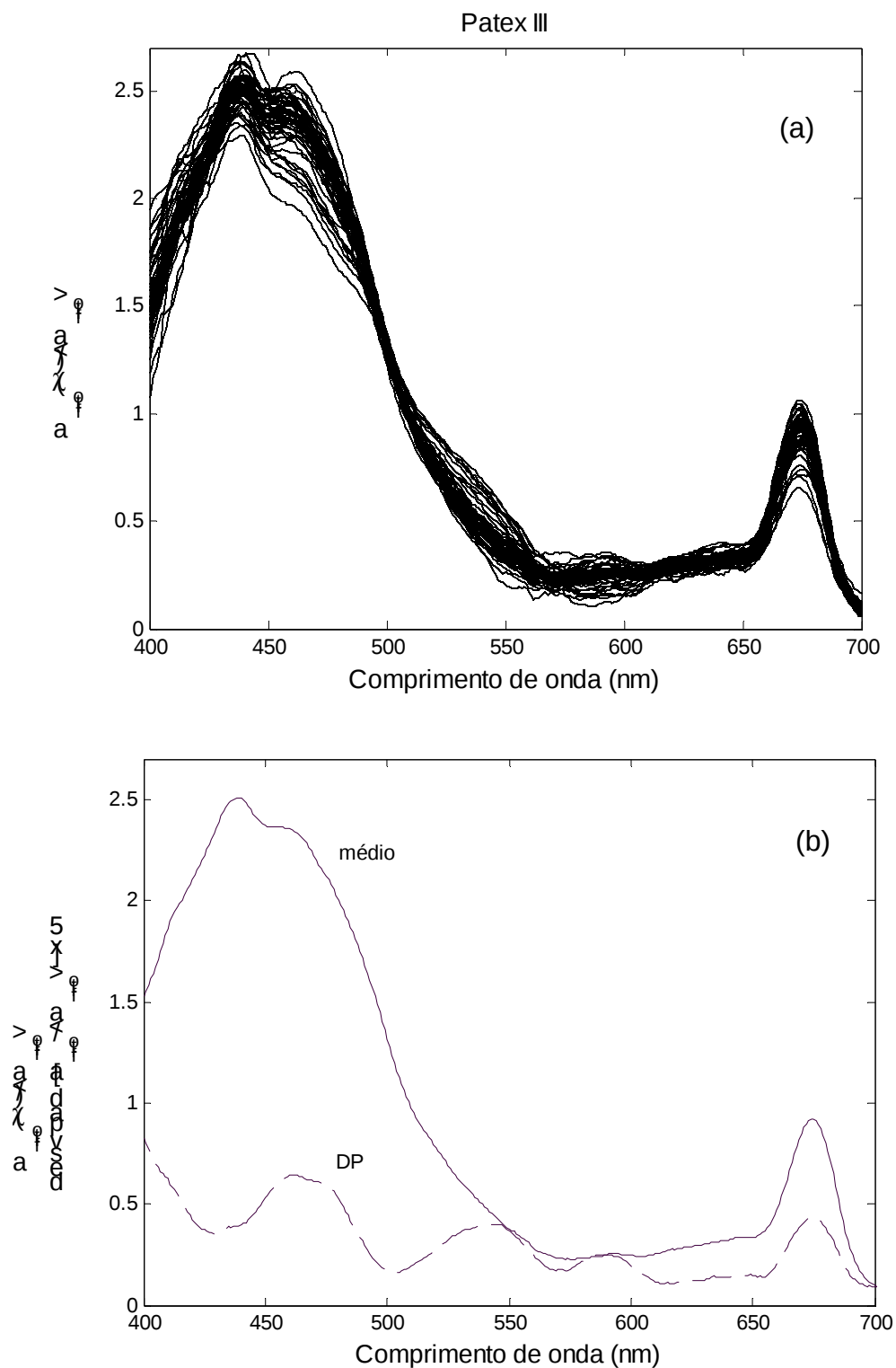


Figura 19 - (a) Espectros de absorção do fitoplâncton normalizados $[a_{\text{fito}}(\lambda)/\langle a_{\text{fito}} \rangle]$ do cruzeiro de verão (Patex III); (b) Espectro médio e respectivo desvio-padrão (DP) dos espectros de (a). Os valores de DP foram multiplicados por 5.

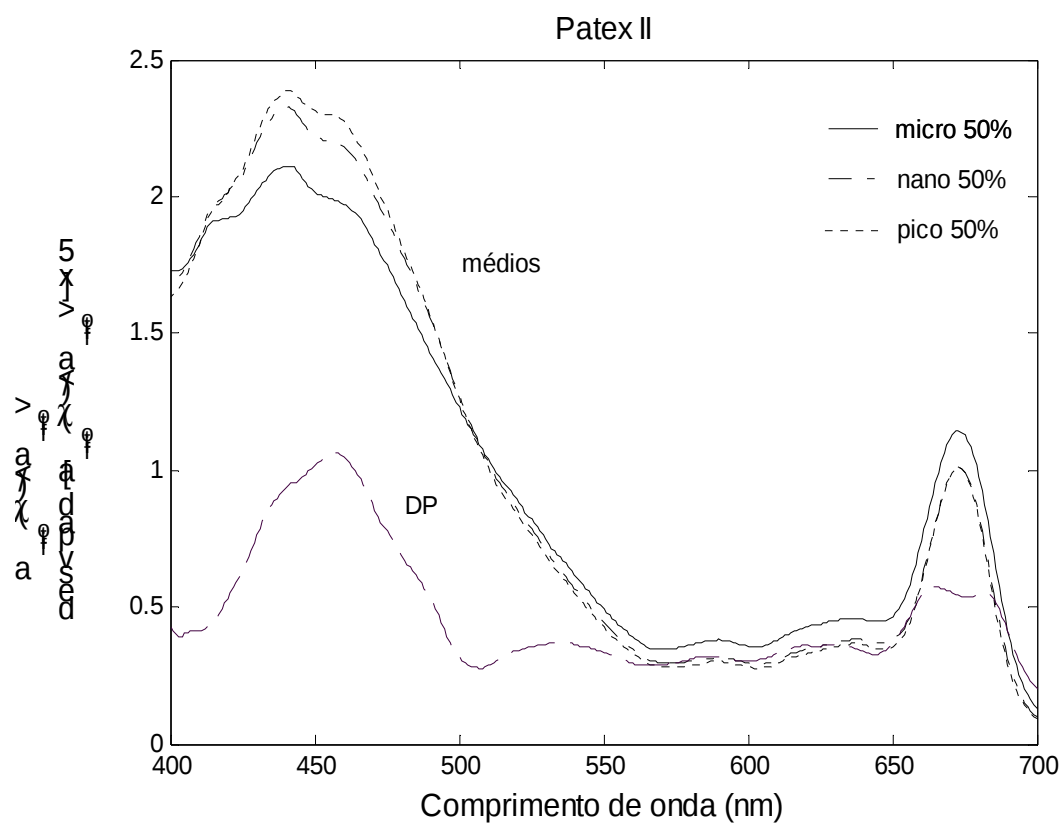


Figura 20 - Espectros médios de absorção do fitoplâncton do Patex II normalizados $[a_{\text{fito}}(\lambda)/\langle a_{\text{fito}} \rangle]$, referentes à dominância em, no mínimo 50%, das três classes de tamanho, micro- ($n=29$), nano- ($n=7$) e picoplâncton ($n=4$) e desvio-padrão respectivo (DP) aos espectros da Fig 25a (já mostrado em 25b). Os valores de DP foram multiplicados por 5.

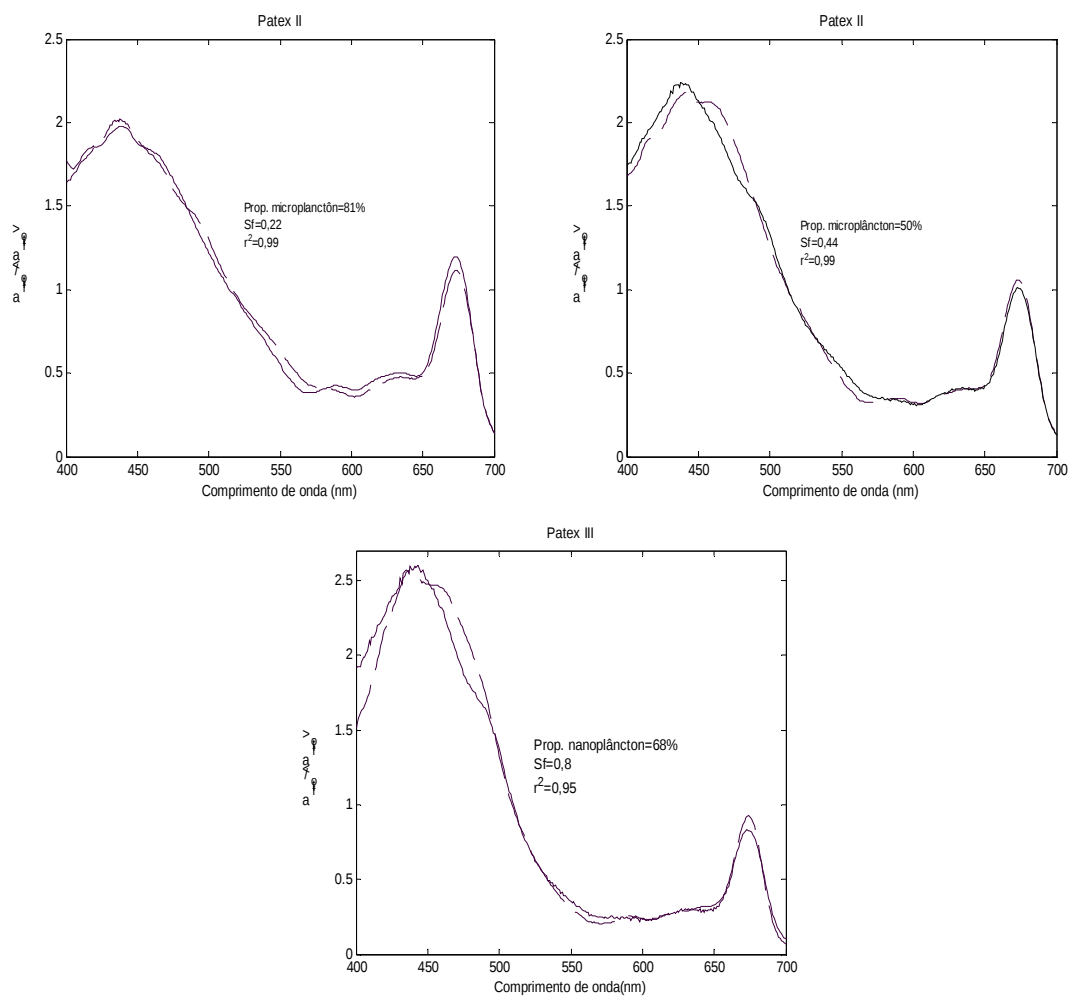


Figura 21 – Exemplos de espectros de absorção do fitoplâncton normalizados $[a_{fito}(\lambda)/\langle a_{fito} \rangle]$, em pontilhado (---), com os respectivos ajustes para estimativa do parâmetro de tamanho S_f , em linha contínua (Ciotti *et al.*, 2002), nos dois cruzeiros. Estão indicados a proporção do tamanho dominante, os valores de S_f e do coeficiente de determinação obtidos com o ajuste.

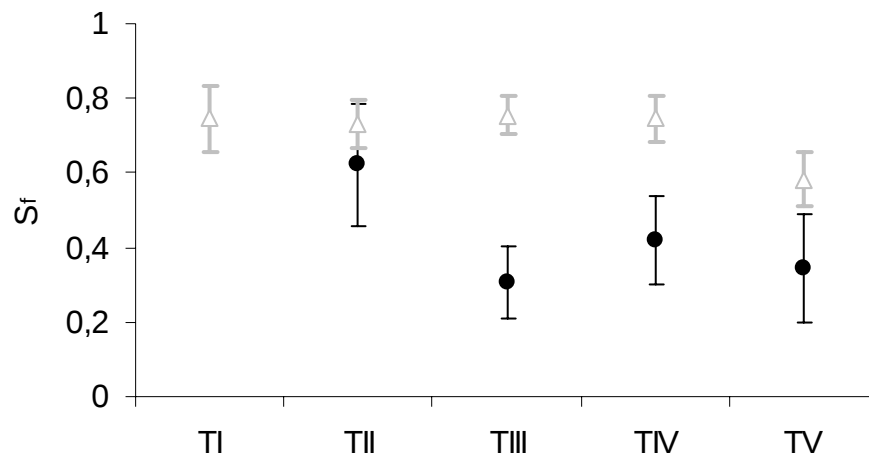


Figura 22 – Valores médios e os respectivos desvios-padrão dos valores do comportamento espectral relativo ao tamanho dos coeficientes de absorção do fitoplâncton (S_f , adimensional), por transecto. Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão). Não estão diferenciadas superfície e profundidade de pico de fluorescência. O transecto 1 (T1) só foi ocupado no segundo cruzeiro e em superfície.

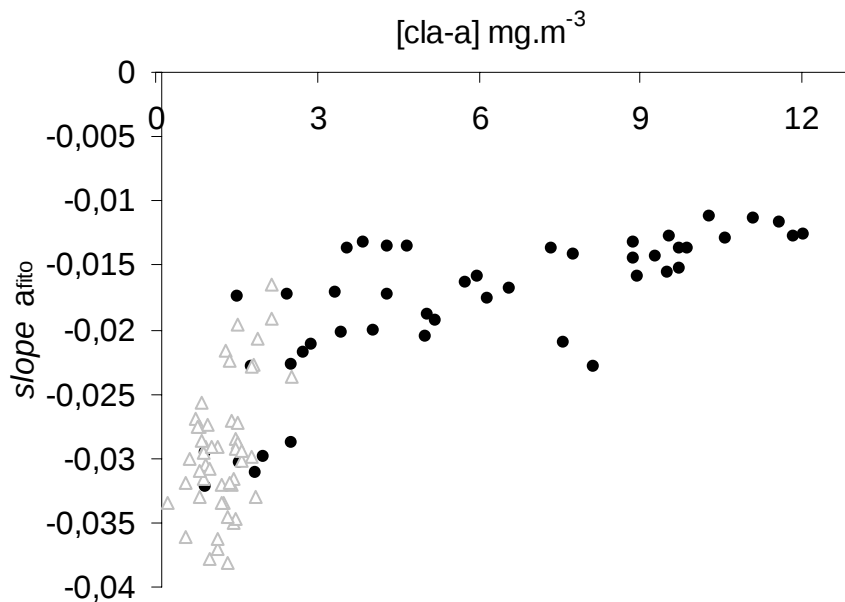


Figura 23 – Relação entre a concentração de clorofila-a e os *slopes* dos espectros de absorção do fitoplâncton, calculados da forma: $\text{slope } a_{\text{fit0}} = (a_{\text{fit0}488} - a_{\text{fit0}532}) / (a_{\text{fit0}676} \times (488 - 532 \text{ nm}))$, segundo Eisner *et al.* (2003). Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão).

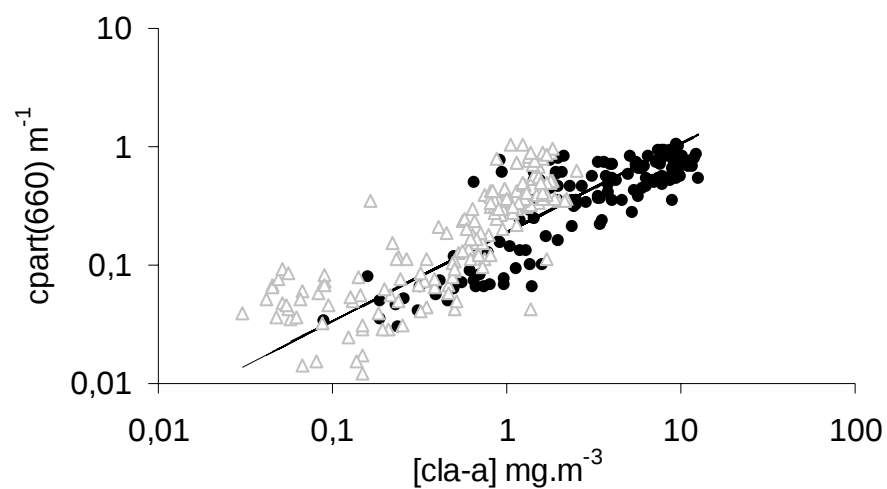


Figura 24 - Relação entre a concentração de clorofila-a e o coeficiente de atenuação em 660nm, sem diferenciação por camadas, para os dois cruzeiros. Os símbolos em preto correspondem ao cruzeiro Patex II (primavera) e os em cinza, ao Patex III (verão). Coeficientes de determinação obtidos por regressão potencial: Patex II, $r^2 = 0,67$ ($n=147$, Equação 15'); Patex III, $r^2=0,74$ ($n=167$, Equação 15''). Para comparação, a linha contínua representa a equação obtida por Loisel e Morel (1998) (Equação 15''').

APÊNDICE

Correção do fator de amplificação Beta

Como bem descrito por muitos autores, a leitura de absorção do material retido no filtro (Método *QFT*, *Quantitative Filter Technique*) sofre uma amplificação, devido ao espalhamento associado ao filtro (Butler, 1962; Kiefer e SooHoo, 1982; Bricaud e Stramski, 1990; Mitchell 1990; Moore *et al.*, 1995; Cleveland e Weidemann, 1993). Assim, a absorção de uma amostra retida num filtro é maior que a absorção da mesma em suspensão, por um fator ' β '.

Em resumo, o procedimento de correção envolve a conversão dos valores de densidade ótica no filtro (DO_{filt}) em valores hipotéticos em suspensão (OD_{sus}), com o mesmo caminho geométrico (volume filtrado / área da filtração) da amostra filtrada (a razão $OD_{\text{filt}}/OD_{\text{sus}}$ é conhecida como fator β , segundo a terminologia de Butler, 1962). Para esta correção, deve-se aplicar um modelo empírico obtido entre medidas de DO do material em suspensão e do material retido no filtro (ex: Bricaud e Stramski, 1990; Mitchel, 1990; Cleveland e Weidemann, 1993; Arbones *et al.*, 1996). Considerando-se que os espectrofotômetros contêm sinais próprios associados às flutuações na intensidade do feixe luminoso, falta de uniformidade nas lâmpadas detectoras e em variações geométricas entre os compartimentos, recomenda-se que um modelo seja derivado para cada instrumento.

Mitchell (1990) chama a atenção para que sejam utilizados cultivos de diferentes grupos de fitoplâncton, de maneira a fornecer um espectro de tamanho celular, visto que este seria o principal fator controlador da intensidade de espalhamento das partículas.

Aqui, foram utilizados cultivos de *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira oceanica*, *Phaeocystis* sp e uma cianobactéria cocóide (não identificada) para obtenção do fator de amplificação beta e posterior cálculo dos coeficientes de absorção.

As cepas foram obtidas junto à coleção de cultivo do laboratório e mantidas em meio de cultura f/2 (Guillard e Ryther, 1962), em fase exponencial. Os tamanhos das espécies foram determinados através de microscopia ótica, medindo-se cerca de trinta células de cada grupo.

Para cada espécie, o procedimento foi o mesmo. Cinco alíquotas da suspensão da cultura foram levadas para leitura do espectro da DO, usando uma cubeta de 1 cm de trajeto ótico. Esta cubeta foi inserida no suporte e adaptada de forma a ficar o mais próximo possível da janela fotomultiplicadora. Entre a cubeta e a janela, um filtro GF/F de 47 mm de diâmetro umedecido com água do mar filtrada foi usado como ‘opal glass’ (material com propriedade de espalhar a luz). Uma *baseline* foi realizada com o meio de cultivo previamente filtrado, para zerar o instrumento. A leitura das alíquotas foi feita entre 400 e 750 nm, com posterior subtração do valor em 750 nm (não atribuído ao material particulado) de todo o espectro, para correção do branco de turbidez.

Para cada cultivo, uma série de volumes (em tréplica) foram filtrados entre 2 e 35 ml (dependendo da densidade da cultura), a fim de abranger um intervalo suficiente de DO, da forma:

Espécie	Tamanho celular (µm)	Série de volumes
<i>Skeletonema costatum</i>	10 - 12	2, 3, 5, 10, 15 e 20 ml
<i>Thalassiosira oceanica</i>	10 - 18	4, 5, 10, 15 e 20 ml
<i>Phaeocystis</i> sp	3 - 5	3, 4, 5, 10, 15 e 20 ml
Cianobactéria cocóide	3 - 4	3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 ml

Aos menores volumes (3 a 10 ml), foi acrescido um volume do mesmo meio do cultivo filtrado, para garantir uniformidade da amostra nos filtros. Após cada filtração,

os filtros foram imediatamente lidos em espectrofotômetro, da mesma forma descrita para leitura das amostras (sem a realização da extração por metanol). Como branco, foi utilizado um filtro umedecido com o meio de cultivo filtrado. A DO de cada filtro foi lida entre os comprimentos de onda entre 400 e 750 nm, a um intervalo de 1nm. O valor em 750 nm foi subtraído de todo o espectro, para correção do branco de turbidez.

Para cada espécie, foram obtidas leituras de cinco alíquotas em suspensão, bem como três leituras em filtro, de cada volume específico. Para a obtenção da relação entre DO_{filt} e DO_{sus} , foram selecionados determinados comprimentos de onda, para abranger todo o espectro (680, 672, 600, 550, 532, 530, 460, 440, 443, 412 nm) e obter número de pontos suficiente para garantia de um bom ajuste estatístico. Assim, a curva corresponde a pontos dos valores em triplicata de OD_{filt} relacionados aleatoriamente com as réplicas de OD_{sus} , corrigido pelo volume respectivo (V , cm^3) e área de filtração (A , cm^2), para cada comprimento de onda determinado. À curva de dispersão entre as variáveis foi ajustado um polinômio de segundo grau, cujos coeficientes estão dispostos na Figura A.

Mesmo com a variação de tamanho celular entre os cultivos aqui utilizados, não se verificaram diferentes tendências ou agrupamentos na relação obtida, ao considerar os quatro grupos de fitoplâncton (Fig. A). Isso sugere que as variações no fator refletem mais diferenças entre os instrumentos e entre metodologias ou falta de uniformidade nas investigações, do que o efeito devido ao tamanho celular das culturas utilizadas (ver Moore *et al.*, 1995). Por exemplo, verificamos aqui diferentes tendências entre os grupos, as quais desapareceram quando corrigimos devidamente cada espectro de DO_{sus} pelo branco de turbidez (valor em 750 nm). Dessa forma, a relação gerada por nossa análise parece ser efetiva para a conversão de nossos valores de DO_{filt} em respectivos de

DO_{sus} , independentemente de possíveis diferenças entre as características dos grupos utilizados. Assim, assumimos esta relação para correção de nossas amostras, ainda com as distintas comunidades amostradas nos dois períodos de coleta que, como visto adiante, apresentaram notáveis diferenças sazonais em sua estrutura.

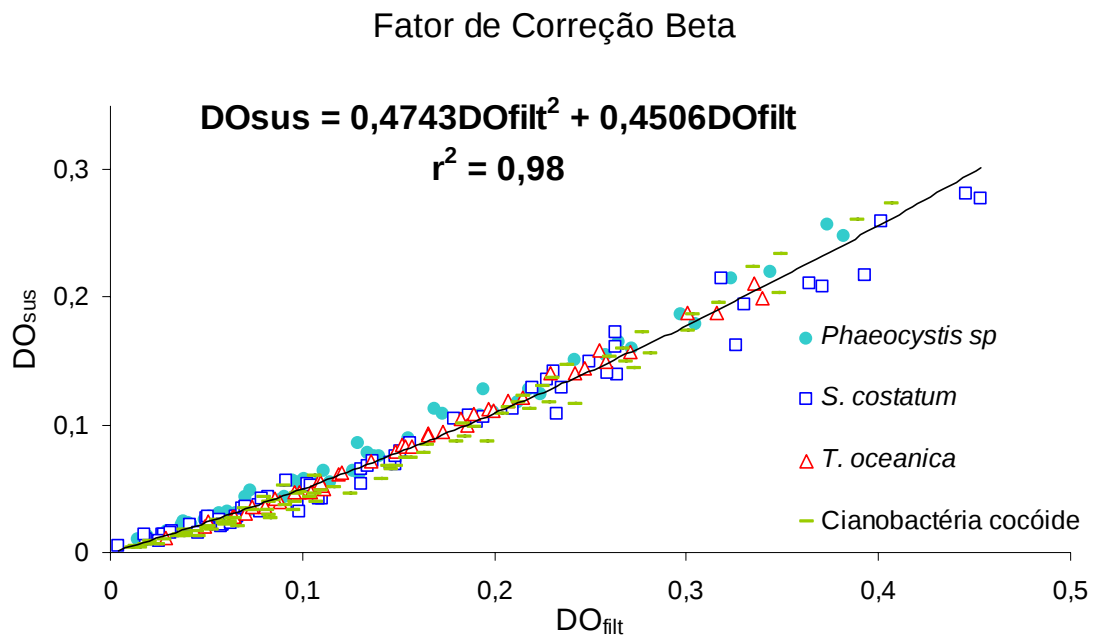


Figura A – Relação entre a densidade ótica (adimensional) do material retido no filtro (DO_{filt}) e a correspondente ao material em suspensão (DO_{sus}), obtida através de culturas de *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira oceanica*, *Phaeocystis sp* e uma cianobactéria cocóide (não identificada), através do espectrofotômetro utilizado no presente estudo. À curva foi ajustada um polinômio de segundo grau, cujos coeficientes e coeficiente de determinação estão apresentados.