



Capes d'aigua properes al fons riques en clorofil.*la* a en les aigues costaneres catalanes

Carles Guallar Morillo

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Tesi doctoral

Capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a en les aigües costaneres catalanes

Carles Guallar Morillo



Barcelona, 2013

Capes d'aigua properes al fons riques en
clorofil·la a en les aigües costaneres
catalanes

Universitat de Barcelona
Facultat de Biologia
Departament d'Ecologia

Programa de Doctorat
Ecologia Fonamental i Aplicada

Memòria presentada per
Carles Guallar Morillo

Per optar al grau de
Doctor per la Universitat de Barcelona

Director de la Tesi: Dr. Jordi Flos Bassols

Barcelona, febrer de 2013

Agraiments

Després d'un període llarg en el qual estic a punt de finalitzar el que semblava que no s'acabaria mai, ha arribat el moment d'escriure els agraïments. Segurament aquesta serà una de les parts de la tesi que més es llegirà i la que malauradament li hauré dedicat menys temps.

Primer de tot agrair-li al Jordi tot el que ha fet per mi. Des del moment en que em va proposar per realitzar la campanya de l'ACA de l'estiu del 2004, que seria l'inici de tot, fins avui. El considero un director de tesi excepcional amb el que he après molt de ciència, de mar i de la vida. Sempre m'ha facilitat les coses i quan he tingut algun problema o dubte ha sabut estar a l'alçada. Generalment no sempre m'ha respòs directament la pregunta, sinó encara millor, m'ha fet la observació precisa o la pregunta concreta que em permetia arribar a la solució pel meu compte. Així si que se n'aprèn.

A continuació una menció molt especial per la Laia, la meva companya de viatge en la vida. Curiosament l'inici de la nostra història va coincidir amb l'inici de la tesi. Per sort meva, la història que s'acaba és la segona... No tinc prou paraules per agrair-li tot el que ha hagut d'aguantar durant tot aquest període. Només ella, fins i tot més que jo, és conscient de les hores interminables que he invertit en aquest projecte. Moltes gràcies Laia, has estat un pilar fonamental en aquest projecte.

Agrair als meus pares i al meu germà tot el que han fet per mi. Sempre han estat al meu costat i m'han ajudat amb tot allò que he necessitat. I sobretot m'han permès i m'han facilitat estudiar i dedicar-me a allò que jo he volgut i que més m'agrada.

L'Oriol i la Gemma, que he de dir d'ells. Doncs són dos amics d'aquells que estic segur que no perdré mai a la vida. Tot i que últimament ens veiem poc, sempre que ens retrobem sembla que ens haguem vist el dia abans. També vam començar junts aquest viatge i ens hem ajudat mútuament en moltes coses, sobretot la Gemma que l'he tingut a la taula del costat durant tot aquest temps i que ha invertit hores i hores en el laboratori per ensenyar-me tècniques. Aquelles hores del te amb vosaltres dos entre rialles i confessions han estat essencials per tirar endavant.

No m'oblidaré d'en Jordi Griso, el patró que m'ha acompanyat en les campanyes a mar amb el Caribdis. Una de les persones més crítiques amb la meva tesi (no s'ha cregut mai aquestes coses que he estudiat) i que m'ha fet passar molt bones estones a mar. No hi ha dubte que si després de dies i dies compartint escassament 8 metres d'eslora encara ens parlem és que la cosa ha funcionat bé.

En el grup també hi tenim la Montse. Gràcies a ella he pogut conèixer el món de la química marina i també m'ha permès experimentar les campanyes oceanogràfiques amb un vaixell dels grossos, deu ni do quina feinada porten

aquestes campanyes. En Max, que va entrar en l'última fase de mostrejos de la tesi, em va ajudar a mar en varies ocasions i inclús en les campanyes de l'ACA de l'últim any. S'ha de dir que va tenir molt de valor al confiar en mi com a Patró del Caribdis. També tenim l'Elisa, que la recordo rient sempre, l'Irene i el Martí, que van passar un petit període en el grup.

Ara em toca repassar el departament, segur que em deixaré algú. Començarem per en Cesc i les seves converses tan enginyoses i divertides, el Raül, la Irima, la Sílvia, el Pau, la Neus, la Izàskun, la Núria, el Christian, la Mireia, la Tura, el Miguel. La Mari i el Jaime, que em van haver d'aguantar en les campanyes dels embassaments, bé, en alguns moments també els vaig aguantar jo..., el Gonzalo, el Julio, l'Eusebi, el Biel, el Joan. El Dani, un altre que sempre està alegre, és una persona que no t'avorriràs conversant amb ell. La Lídia, la Bet, la Núria, l'Ísis, l'Esther, la Silvia, l'Ainhoa. També hi ha els professors del departament, que en algun moment o altre també m'han ajudat, sobretot la Marisol, que em va ensenyar com realitzar les mesures de producció primària.

De l'Institut de Ciències del Mar agrair-li sobretot a la Laura Arin tot el que ha fet per mi d'una forma tan desinteressada. Sense demanar res a canvi, ella és la primera persona que em va obrir els ulls al món del fitoplàncton i també em va permetre anar a les campanyes PUDEM, que han estat essencials per la consecució de la tesi. També he fet bones amistats i he conegut gent molt interessant, l'Andrés i la Irene, amb qui vam compartir les campanyes a bord del Sarmiento de Gamboa; l'Estela, el Jordi (patró de l'Itxasbide), l'Oriol i tota la gent amb la que he coincidit a les campanyes PUDEM.

Agrair-li també a en Biel Moyà deixar-me anar a treballar uns dies a Mallorca, i poder resoldre dubtes i ampliar més els meus coneixements de taxonomia de fitoplàncton. Em vaig sentir molt ben acollit en aquella terra.

I per acabar, en aquesta última etapa he d'agrair a la gent de la SMM de l'IRTA de Sant Carles que em permetin seguir investigant en el seu grup i que m'hagin acceptat com un més entre ells, encara que a vegades no entengui el que diuen. Primer la secció de "remers" que són la Vane, l'Alexis (Cavero), la Laura (has vist que jo no et canvio el nom?), l'Esther, la Laia, la Núria, la Marta, el José Maria (lo patró); els aspirants a "pito", que són l'Olga (autèntica Kilian), la Diana (güey), la Maria, la Lucía i la Joana; i ara els hi toca als "pitos": el Jorge, la Marga, la Mònica (Campàs on vas?) i el Pablo.

Cadascú de tots vosaltres, encara que no en sigueu conscients, heu posat el vostre granet de sorra per fer possible que finalitzi aquesta etapa tan important de la meua vida. Moltes gràcies a tots.

Contingut

Agraïments.	I
Contingut.	V
Llistat d'abreviatures.	XIII
Resum.	1
1. Introducció.	7
1.1 Una mica d'història...	10
1.2. Campanyes de mostreig del programa de vigilància i control de la qualitat de les aigües del camp mitjà i camp llunyà del litoral català.	12
1.3. Estructures productives fitoplanctòniques.	13
1.4. Característiques particulars dels ecosistemes costaners.	15
1.5. Les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a.	16
1.6. Objectius de la tesi.	18
1.6.1. Clorofil·la a i comunitat fitoplanctònica.	18
1.6.2. Nutrients inorgànics, orgànics, dissolts particulats.	20
1.6.3. La matèria orgànica dissolta cromofòrica.	21
1.6.4. Producció primària fitoplanctònica.	22
1.7. Estructura de la tesi.	23
2. Material i mètodes.	25
2.1. Descripció de la zona d'estudi.	27
2.2. Estratègies de mostreig.	28
2.2.1. Campanyes PUDEM.	30
2.2.2. Campanyes EMI.	31
2.3. Mètodes d'anàlisi.	35
2.3.1. Clorofil·la a.	35
2.3.2. Abundància de nano i microfitoplàncton.	38

2.3.3. Abundància de picofitoplàncton i de bacteris.	39
2.3.3.1. <i>Picofitoplàncton.</i>	39
2.3.3.2. <i>Bacteris.</i>	39
2.3.4. Nutrients inorgànics dissolts.	40
2.3.5. Nutrients orgànics dissolts.	40
2.3.6. Nutrients orgànics particulats.	41
2.3.7. Absorbància de la matèria orgànica dissolta cromofòrica.	42
2.3.8. Experiments de producció-irradiància.	44
2.3.8.1. <i>Mesures de irradiància.</i>	50
2.3.8.2. <i>Producció primària integrada.</i>	50
2.4. Tractament de les dades.	52
3. Variabilitat de la biomassa i composició de la comunitat de fitoplàncton.	55
Resum.	57
3.1. Introducció.	59
3.2. Resultats.	61
3.2.1. Clorofil·la a.	61
3.2.2. Clorofil·la a fraccionada.	68
3.2.3. Grups funcionals.	70
3.2.4. Poblacions fitoplanctòniques.	76
3.3. Discussió.	81
3.3.1. Clorofil·la a.	81
3.3.2 Estructura de mides del fitoplàncton.	89
3.3.3. El mandala de Margalef.	91
3.3.3.1. <i>Eix ACP2 – Disponibilitat de recursos necessaris i</i>	

<i>creixement.</i>	92
3.3.3.2. <i>Eix ACP3 – Dependència del medi per cercar recursos.</i>	95
3.3.3.3. <i>Cicle de successió de la comunitat de fitoplàncton.</i>	98
3.3.4. Poblacions de fitoplàncton.	102
3.4. Conclusions.	113
4. Nutrients orgànics, inorgànics, dissolts i particulats.	117
Resum.	119
4.1. Introducció.	121
4.2. Resultats.	123
4.2.1. Distribució dels nutrients dissolts.	124
4.2.2. Proporcions dels nutrients.	129
4.3. Discussió.	132
4.3.1. Distribució dels nutrients dissolts.	133
4.3.2. Ajust a la proporció de Redfield dels nutrients.	146
4.4. Conclusions.	151
5. Matèria orgànica dissolta cromofòrica.	153
Resum.	155
5.1. Introducció.	157
5.2. Resultats.	159
5.2.1. Descripció de la MODC en la zona d'estudi.	159
5.2.2. Influències sobre la MODC en la zona d'estudi.	165
5.3. Discussió.	170
5.3.1 Descripció de la MODC.	170
5.3.2. Caracterització de la MODC.	173
5.3.3. Índexs de MODC.	176

5.3.4. Estimació de la producció primària.	178
5.4. Conclusions.	181
6. Producció primària fitoplanctònica.	183
Resum.	185
6.1. Introducció.	187
6.2. Resultats.	188
6.2.1. Hidrografia.	188
6.2.2. Biomassa fitoplanctònica i nutrients inorgànics dissolts.	192
6.2.3. Producció primària total, particulada i dissolta.	194
6.2.4. Producció primària integrada.	196
6.3. Discussió.	198
6.3.1. Estructures primàries productives.	198
6.3.2. Percentatge d'excreció extracel·lular.	203
6.4. Conclusions.	205
7. Discussió general.	207
7.1. Cicle anual.	209
7.2. Característiques de l'ecosistema costaner estudiat.	212
7.3. Efectes d'aquestes peculiaritats sobre l'ecosistema.	213
7.4. Poblacions fitoplanctòniques.	216
7.5. Les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a.	216
8. Conclusions.	221
Bibliografia.	227
Annexes.	
I. Correcció del blanc en les mesures de producció primària.	253
Resum.	255

	Contingut
I.1. Introducció.	257
I.2. Resultats.	257
I.3. Discussió.	260
I.4. Conclusions.	262
II. Exploració dels paràmetres fotosintètics dels experiments de producció-irradiància.	263
Resum.	265
II.1. Introducció.	267
II.2. Resultats.	268
II.3. Discussió.	269
II.4. Conclusions.	272
III. Recull de figures de seccions de costa a mar obert.	275

Llistat d'abreviatures

A

a_{λ} : coeficient d'absorbància de la MODC.

ACA: Agència Catalana de l'Aigua.

ACC: Anàlisi Canònica de Correspondències.

ACC X: Correspon a l'eix X de l'ACC.

ACP: Anàlisi de Components Principals.

ACP X: Correspon a l'eix X de l'ACP.

aMODC: Absorbància de la Matèria Orgànica Dissolta Cromofòrica.

aXXX: Mesura de la concentració de la matèria orgànica dissolta cromofòrica a partir del coeficient d'absorbància a la longitud d'ona XXX.

B

Bfi: Botelleta fotoinhibida. Botelletes d'incubació que semblen haver estat totalment fotoinhibides durant la incubació.

Bfr: Botelleta amb formaldehid. Botelletes d'incubació amb el tractament amb formol en els experiments P-E.

Bfs: Botelleta fosca. Botelletes d'incubació amb el tractament sense llum en els experiments P-E.

C

CID: Carboni Inorgànic Dissolt.

Cl-a: Clorofil·la a.

Cl- a_{int} : Clorofil·la a integrada.

COD: Carboni Orgànic Dissolt.

COP: Carboni Orgànic Particulat.

C:N:P: Proporció entre concentracions de carboni, nitrogen i fòsfor.

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

C.V.: Coeficient de Variació.

D

D.E.: Desviació Estàndard.

dpm: desintegracions per minut. Mesura de la radioactivitat de la mostra.

E

EDAR: Estació Depuradora d'Aigües Residuals.

EMI: Nom de les campanyes oceanogràfiques realitzades amb la Universitat de Barcelona a bord del V/O Caribdis.

F

FID: Fòsfor Inorgànic Dissolt.

FDT: Fòsfor Dissolt Total.

FOD: Fòsfor Orgànic Dissolt.

FOP: Fòsfor Orgànic Particulat.

FRS: Fòsfor Reactiu Soluble.

FSII: Fotosistema II de l'aparell fotosintètic de les cèl·lules.

H

HCNBL: Capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a, de l'anglès High Chlorophyll Near Bottom Layers.

HI: Hores de llum solar que ha rebut la mostra des del moment de la sortida del sol fins al moment del mostreig.

I

IE: Índex d'Estabilitat.

M

MOD: Matèria Orgànica Dissolta.

MODC: Matèria Orgànica Dissolta Cromofòrica.

MPC: Màxim Profund de Clorofil·la.

N

N²: Freqüència Brunt-Väisälä.

NDT: Nitrogen Dissolt Total.

NI: Nitrogen Inorgànic

NID: Nitrogen Inorgànic Dissolt.

NOD: Nitrogen Orgànic Dissolt.

NOP: Nitrogen Orgànic Particulat.

N:P: Proporció entre concentracions de nitrogen i fòsfor.

P

PAR: Radiació fotosintèticament activa, de l'anglès Photosynthetically Active Radiation.

PAR%: Percentatge de PAR que arriba a una profunditat determinada respecte la PAR de superfície.

P-E: Experiments de Producció-Irradiància per mesurar la producció primària fitoplanctònica.

PER: Percentatge de material fixat pel fitoplàncton que és alliberat al medi, de l'anglès Percentage of Extracellular Release.

PEP: Producció Estival Profunda.

PP_{COD}: Producció Primària Dissolta.

PP_{COP}: Producció Primària Particulada.

PP_{COT}: Producció Primària Total.

PPD_{int}: Producció Primària Dissolta integrada diària.

PPP_{int}: Producció Primària Particulada integrada diària.

PPT_{int}: Producció Primària Total integrada diària.

PUDEM: Nom de les campanyes oceanogràfiques realitzades amb l'Institut de Ciències del Mar a bord del V/O Itxasbide.

S

S: Pendent de l'espectre d'absorció de la MODC mesurat entre les longituds d'ona de 275 i 295nm.

X

XIOM: Xarxa d'Instrumentes Oceanogràfics i Meteorològics de la Generalitat de Catalunya.

Resum

En la costa catalana s'ha observat la presència d'unes capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a, les HCNBL (de l'anglès, High Chlorophyll Near Bottom Layer). Aquestes estructures productives principalment es poden localitzar durant la primavera i l'estiu, sobretot en la costa central i sud del litoral català i sobre unes batimetries de entre 20m i 60m de profunditat.

L'objectiu principal de la Tesi és l'estudi d'aquestes HCNBL, el seu origen, com s'estructuren i el paper que juguen en els ecosistemes costaners catalans. Per assolir aquest objectiu s'ha analitzat la distribució de la clorofil·la a i de la comunitat de fitoplàncton, les concentracions i proporcions de nutrients, la matèria orgànica dissolta cromofòrica i la producció primària fitoplanctònica.

La zona d'estudi ha estat l'ecosistema costaner del litoral de llevant de Barcelona. Aquest ecosistema es caracteritza per presentar una forta pressió antròpica que es manifesta amb un enriquiment de nutrients crònic, principalment amoni procedent de l'emissari submarí; la desembocadura del riu Besòs i la presència d'un fons marí que interacciona amb la columna d'aigua a través de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques. Els mostrejos principals s'han realitzat en les HCNBL, però també hi ha hagut una sèrie de mostrejos centrats en el bloom primaveral i unes sortides mensuals al llarg de l'any que han ajudat a posar en context les HCNBL.

Els resultats obtinguts mostren que les característiques peculiars de l'ecosistema costaner de Barcelona afecten a diferents nivells els cicles anuals dels paràmetres analitzats.

L'enriquiment crònic de nutrients, sobretot en amoni, dona lloc a una limitació de fòsfor en el sistema. En conseqüència es produeix una acumulació de Nitrogen Orgànic Dissolt i una remineralització més ràpida de Fòsfor Orgànic Dissolt.

El cicle anual de la clorofil·la a presenta els blooms de primavera i de tardor característics dels climes temperats, però s'han observat força irregularitats. La més evident és la formació de les HCNBL. Aquestes estructures productives tenen el seu origen en la resuspensió de sediments i partícules orgàniques, que poden aportar tant nutrients com fitoplàncton. Durant l'època en que la columna d'aigua està estratificada, aquest material alliberat al medi queda confinat per la frontera que representa la termoclina i la presència del sediment. En aquestes capes d'aigua també s'hi acumulen les aigües residuals procedents de l'emissari submarí. La combinació d'aquest enriquiment de nutrients, amb

l'elevada irradiància d'aquesta època, creen les condicions necessàries perquè hi hagi una proliferació d'algues i la concentració de clorofil·la a augmenti considerablement, generant aquestes estructures productives.

Les HCNBL presenten una estructura complexa. Poden distribuir-se pel fons però en determinats punts, coincidint amb capes d'aigua amb un màxim relatiu d'estabilitat, es poden bifurcar de manera que una de les branques es desenganxa del sediment. Poden presentar gradients de nutrients més o menys definits, amb les majors concentracions en els punts propers o tocant el sediment. També acumulen matèria orgànica dissolta cromofòrica.

El comportament de la Cl-a i la composició del fitoplàncton en aquestes estructures és més variable. Els nivells de Cl-a poden anar oscil·lant i dependran de la quantitat de llum que arribi en aquesta aigua i del "temps de maduració" de la massa d'aigua. Generalment predomina la fracció de microfitoplàncton respecte del nano o picofitoplàncton. L'abundància de la comunitat de fitoplàncton no sembla presentar un patró definit, tot i que la composició específica sí que és més o menys la mateixa en el conjunt de l'estructura.

En aquestes estructures productives hi ha una elevada activitat fitoplanctònica. Presenten unes taxes de producció primària elevades, semblants a les taxes del bloom primaveral de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani. Poden presentar unes proporcions de Nitrogen Orgànic Particulat respecte el Fòsfor Orgànic Particulat inferior a 16:1, que és un índex de l'adaptació de la maquinària cel·lular del fitoplàncton a la fase de creixement exponencial.

Aquestes característiques confereixen a les HCNBL la capacitat de processar gran quantitat de nutrients de procedència i qualitat variada i exportar-les del sistema. Per tant juguen un paper molt important en el procés de contrarestar l'eutrofització generada per la pressió antròpica i al mateix temps en els balanços de carboni en l'ecosistema costaner de Barcelona.

El percentatge de producció primària dissolta mesurada en aquest estudi ha estat elevada, superant el 60% del total. No s'ha trobat cap relació que expliqui aquest valor tant elevat, però podria estar relacionat amb les característiques tròfiques de l'ecosistema costaner. Aquesta característica s'ha observat en altres ecosistemes costaners mediterranis, com el de Blanes; i és molt superior al percentatge d'excreció cel·lular mesurat en aigües obertes del Nord-Oest del Mediterrani.

Paral·lelament, s'ha investigat quina ha estat la millor opció per corregir el blanc en les mesures de producció primària, escollint la botelleta fixada amb formaldehid que representa la fixació de carboni abiòtica. La botelleta fosca ha presentat una certa quantitat de fixació de carboni que s'ha interpretat com un remanent de producció primària resultat de la fixació prèvia a la incubació. Aquesta mesura s'ha utilitzat per definir el paràmetre de fixació a les fosques, el qual s'ha afegit al model per ajustar les corbes dels experiments P-E.

També s'ha observat que el fitoplàncton és responsable directe de la matèria orgànica dissolta cromofòrica mesurada a la longitud d'ona de 254nm. Aquest paràmetre s'ha utilitzat per desenvolupar un model de regressió múltiple per determinar la producció primària fitoplanctònica, amb uns resultats molt bons i superiors al model desenvolupat amb la clorofil·la a.

Capítol 1

Introducció

Els mars i els oceans ocupen el 70% de la superfície terrestre. El principal productor primari en aquest medi és el fitoplàncton marí, generant aproximadament el 50% de la producció primària a escala global (Field et al. 1998). A més a més el fitoplàncton influeix en l'abundància i diversitat dels organismes marins, regeix la funcionalitat dels ecosistemes marins i delimita la producció de les pesqueries (Chassot et al. 2010). A escala global també afecta d'una manera cabdal els processos climàtics (Murtugudde et al. 2002) i els cicles biogeoquímics, sobretot el cicle del carboni (Roemmich and Mcgowan 1995; Sabine et al. 2004). Però encara queden molts aspectes per conèixer i descobrir d'aquests microorganismes.

Un dels ecosistemes on resulta més interessant estudiar-los són els costaners. Aquests són vitals a nivell ecològic i socioeconòmic i estan considerats un dels sistemes naturals més explotats i amenaçats a nivell global (Barbier et al. 2011; Halpern et al. 2008; Lotze et al. 2006; Worm et al. 2006).

Un exemple clar d'aquest escenari el trobem en les aigües costaneres de Barcelona, situades en el Nord-Oest del Mediterrani. Es tracta d'un ecosistema que presenta una forta pressió antròpica.

- Hi ha una densitat de població al voltant de 1.6 milions de persones vivint en els 10km adjacents a la línia de la costa (Idescat 2010).
- Està sota la influència directa de la desembocadura del riu Besòs.
- Rep l'abocament d'aigües residuals a través de l'emissari submarí de l'estació depuradora del Besòs.

Aquest conjunt de factors segurament tenen una influència sobre l'ecosistema costaner marí i a més a més, molt probablement aquest tipus de pressió anirà en augment.

En aquesta tesi s'ha realitzat una aproximació des de diferents punts de vista al cicle anual de l'ecosistema costaner de Barcelona posant èmfasi en una de les estructures productives fitoplanctòniques més destacable: el que a mar obert s'anomena Màxim Profund de Clorofil·la (MPC), però que en aquest ecosistema s'ha batejat com a capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL, de l'anglès High Chlorophyll Near Bottom Layers).

1.1 Una mica d'història...

La història recent de la oceanografia costanera catalana es remunta a finals dels anys 40 i a principis dels 50. Al 1949 es va crear a Barcelona la Secció de Biologia Marina dins de l'Institut de Biologia Aplicada. Estava sota la direcció del professor i doctor Francisco García del Cid, catedràtic de Zoologia de la Universitat de Barcelona. Al 1951 va passar a ser part del CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), dins el Patronato Juan de la Cierva, sota el nom d'Instituto de Investigaciones Pesqueras. Aquest institut va començar els seus treballs als laboratoris costaners de Blanes i Vinaròs per després estendre's als de Castelló, Vigo i Cadis, tots aquests dependents de l'Institut central de Barcelona (Jové 2006; Reus 2006; Salat 2006).

En aquests inicis de l'oceanografia catalana moderna es van invertir molts esforços en la investigació pesquera degut al seu interès econòmic, però també es van publicar força estudis sobre els ecosistemes costaners, el fitoplàncton i la producció primària. Aquests estudis van coincidir amb el desenvolupament de dues metodologies crucials en l'ecologia marina i aquàtica en general, que avui en dia encara s'utilitzen àmpliament i de fet s'han utilitzat en aquesta tesi. La primera tècnica és el mètode que permet realitzar mesures de producció primària fitoplanctònica a partir del radioisòtop ^{14}C (Steemann-Nielsen 1952). L'altre és un mètode per quantificar les poblacions fitoplanctòniques presents en mostres d'aigua usant un microscopi invertit (Utermöhl 1958).

Entre els investigadors de l'Instituto de Investigaciones Pesqueras va destacar Ramón Margalef. Va ser en aquesta dècada dels 50 que va publicar les seves idees sobre la teoria de la informació aplicada a l'Ecologia i que van tenir ressò internacional (Margalef 1956; Margalef 1957; Margalef 1958).

Quan hom llegeix articles d'aquesta època pot arribar fàcilment a la conclusió que les coses no deurien ser gens fàcils. Els investigadors per exemple no disposaven de vaixells oceanogràfics, i totes les sortides a mar s'havien de realitzar contant amb la generositat de pescadors locals que els hi deixaven les embarcacions (Margalef and Morales 1960; Morales 1956). Lògicament, aquest conjunt d'embarcacions no estaven gens preparades per aquest tipus de "pesca". A més a més, aquests mateixos investigadors moltes vegades havien d'enginyar-se-les per poder realitzar certes mesures pels seus treballs.

Durant la dècada dels 60 es van seguir realitzant campanyes costaneres en el litoral català amb l'ajuda d'embarcacions no especialitzades (Margalef 1964;

Margalef and Ballester 1967, entre d'altres). Fins i tot aprofitaven els viatges de plaer a les illes Balears a bord de creuers que els investigadors feien durant les seves vacances per realitzar mostrejos i publicar-ho posteriorment (Riera and Blasco 1967). Moltes d'aquestes sortides a mar tenien com un dels objectius conèixer el llistat de les espècies de plàncton presents en el mar català i veure quines variacions presentaven al llarg de l'any, però també es van realitzar estudis hidrogràfics i mesures de producció primària (Ballester et al. 1967; Margalef and Ballester 1967; Margalef and Herrera 1966).

Cap a finals dels seixanta i principis de la dècada dels setanta es produeixen les primeres incursions de vaixells oceanogràfics en el mar català. Es tracta d'embarcacions equipades i especialitzades per aquest tipus de recerca que procedien d'altres països. Per exemple, hi ha la campanya realitzada a bord del V/O belga "Mechelen", que es va realitzar a l'agost del 1969 (Ballester et al. 1969; Margalef and Blasco 1970); o la campanya "Mediprod II", que es va realitzar a bord del V/O francès "Jean-Charcot" (Nival et al. ; Slawyk 1971 ; dins de Sournia 1973).

És en aquesta època que per fi es va aconseguir convèncer les autoritats corresponents perquè es construís el primer vaixell espanyol destinat exclusivament a campanyes oceanogràfiques. Es tracta del "Cornide de Saavedra", construït entre les drassanes de Gijón i de Vigo. La primera campanya oceanogràfica va ser denominada "Sàhara I" i va ser dirigida pel Dr. Carles Bas al 1971. Aquesta campanya va ser bàsicament pesquera. Tot seguit va venir la campanya "Sàhara II". Aquesta va ser dirigida pel Dr. Ramón Margalef i ja va tenir un caire més oceanogràfic. Però en general, la zona d'exploració d'aquesta embarcació va ser a la regió d'aflorament del Nord-Oest africà (Margalef 1971). Tot i això, també es va poder utilitzar en alguna campanya pel mar català, com la "Mediterráneo I" al 1976 i la "Mediterráneo II" al 1977 (Estrada 1981).

A finals de la dècada dels 70, Margalef va tornar a elaborar una publicació amb ressò internacional i que avui en dia encara es cita en molts treballs (697 citacions, Web_of_Knowledge). El títol de l'article és "Life-forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment" (Margalef 1978). En aquest treball, Margalef combina els efectes del grau de turbulència amb la concentració de nutrients de l'ecosistema com a característiques ambientals decisives en la selecció de les formes morfològiques filogenètiques i la seva successió anual.

Per solucionar la manca d'un vaixell oceanogràfic amb el port base a la costa catalana es va iniciar el projecte de construcció de l'embarcació oceanogràfica "García del Cid". Aquest es va realitzar a les drassanes de Tarragona i es va avarar el 1977 (Garcia and Castelló 2006). Gràcies a aquest vaixell es van poder realitzar campanyes oceanogràfiques en el mar català d'una manera més continuada. Un exemple són tots els mostrejos que es van portar a terme al llarg de diferents estius durant la dècada dels 80 i que es van anomenar "Producció Estival Profunda" (PEP). Aquestes campanyes van permetre assolir un coneixement molt ampli dels Màxims Profunds de Clorofil·la (MPC) del Nord-Oest del Mediterrani (Estrada 1985a; Estrada 1985b; Estrada and Margalef 1988; Estrada and Salat 1989; Margalef 1985; Margalef and Estrada 1987; Masó and Peps 1988; Peps 1986).

En les últimes dècades, al "Cornide de Saavedra" i al "García del Cid" se li han afegit altres vaixells oceanogràfics com l'"Hespérides", pensat per la investigació antàrtica, amb capacitat per entrar en aigües amb presència de gel marí, el "Sarmiento de Gamboa" i més recentment el "Ramon Margalef". Tots aquests vaixells són massa grans per operar en les zones costaneres sobre fons de 20-50m de profunditat i a més a més són molt costosos. No és fins l'aparició de vaixells oceanogràfics de poca eslora i la fabricació d'instrumentació de mida més petita que no es pot explorar aquesta zona amb les últimes tecnologies.

En aquesta tesi s'han utilitzat dues embarcacions que tenen la base al port olímpic de Barcelona: el "Caribdis", del Servei d'Embarcacions de la Universitat de Barcelona, i l'"Itxasbide", de l'Institut de Ciències del Mar.

1.2. Campanyes de mostreig del programa de vigilància i control de la qualitat de les aigües del camp mitjà i camp llunyà del litoral català.

Des del 1990 s'està portant a terme un programa de monitoratge de la qualitat de les platges i de les aigües litorals de la costa catalana coordinat per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA). Aquest programa es va adaptar per complir els objectius de la directiva marc de l'aigua europea (2000/60/CE). A partir del 2002 les campanyes de mostreig corresponents a la part del camp mitjà i camp llunyà, és a dir, de les aigües situades a una distància entre els 100m i els 4km de la costa, es van realitzar amb l'embarcació Caribdis de la Universitat de Barcelona. I des de l'estiu del 2004 jo mateix vaig estar implicat en la realització d'aquestes campanyes fins a la primavera del 2011.

Aquests mostrejos es realitzaven quatre vegades a l'any (hivern, primavera, estiu i tardor). En cada campanya es recorria tota la costa catalana, des de Portbou fins a les Cases d'Alcanar, i es mostrejaven més de 30 estacions. Al llarg del temps es va anar modificant la xarxa d'estacions per tal de poder assolir de la millor manera possible els objectius de control previstos en la directiva marc de l'aigua.

En cada estació es realitzava un perfil de CTD per conèixer les característiques de la columna d'aigua (temperatura, salinitat, densitat, fluorescència de la clorofil·la a), es feia la mesura del disc de Secchi, s'agafaven mostres d'aigua per realitzar anàlisis de nutrients i clorofil·la a (Cl-a) i s'anotaven diferents paràmetres meteorològics i oceanogràfics (estat de la mar, força i direcció del vent, temperatura de l'aire, cobertura de núvols,...). Aquestes campanyes solien tenir una durada aproximada d'entre 6 i 10 dies, depenent de les condicions meteorològiques.

Donat el potencial exploratori d'aquestes campanyes, més endavant es va anar afegint altres tipus de variables a mostrejar. Aquestes podien tenir diferents freqüències de mostreig o fins i tot tenir punts de mostreig diferents. Així doncs també es van recollir mostres de zooplàncton amb Bongos, mostres de sediments per realitzar diferents tipus de mesures físico-químiques i biològiques, ... (Aca 2003-2011).

1.3. Estructures productives fitoplanctòniques.

Fruit d'aquestes campanyes s'ha emmagatzemat una quantitat de dades remarcable sobre els ecosistemes costaners del litoral català. Això ha permès obtenir una visió global de l'evolució d'aquests ecosistemes al llarg de l'any. Aquesta evolució presenta força paral·lelismes a la de l'ecosistema de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani, el qual ha estat estudiat des de fa més temps.

En les aigües de mar obert, entre finals de tardor i principis d'hivern, es produeix una entrada de nutrients remineralitzats procedents de capes més fondes. Aquest fet produeix un enriquiment de les capes superficials (zona fòtica). Quan a finals d'hivern o principis de primavera la columna d'aigua es comença a estratificar i hi ha prou llum, es donen les condicions idònies perquè el fitoplàncton, principalment les diatomees, generin un increment extraordinari de la producció primària i experimentin un creixement brusc de la seva abundància. D'aquesta manera s'origina l'anomenat bloom primaveral, que

constitueix un dels moments més importants en els ecosistemes marins i del qual en depenen molts processos (Margalef 1968).

A mesura que la primavera va avançant i degut a una major entrada d'energia solar, l'estratificació de la columna d'aigua es va incrementant, generant una termoclina cada vegada més enfortida que dificulta la barreja vertical de les aigües. Alhora, aquesta termoclina es va enfonsant i a finals d'estiu pot arribar a profunditats de més de 50m (Arin et al. 2005; Estrada 1985a; Salat et al. 1978; Salat et al. 2002).

Aquesta estratificació de les aigües segrega els dos recursos que necessita el fitoplàncton per desenvolupar-se en compartiments diferents. Redueix la transferència de nutrients des de les capes més fondes, on les concentracions són més elevades, cap a la superfície, on hi ha llum (Margalef 1984).

A les capes d'aigua més il·luminades situades per sobre la termoclina els nutrients tendeixen a exhaurir-se ràpidament (Estrada 1985a; Pedrós-Alió et al. 1999). Un cop exhaurits, el plàncton depèn de la regeneració de nutrients associada a l'activitat bacteriana, l'excreció per part del zooplàncton i l'aportació al·lòctona i presenta unes taxes de producció primària baixes (Diaz et al. 2000; Estrada 1985a).

Les aigües situades en la termoclina presenten nutrients que es poden anar reincorporant, ja que les capes inferiors, riques en nutrients, tenen una menor estabilitat que permet el flux vertical d'aigua. Aquesta capa situada en la termoclina, és la que té més llum d'entre les aigües amb suficient concentració de nutrients, i per tant les millors condicions per a que hi hagi creixement de fitoplàncton. En conseqüència es produeix el Màxim Profund de Clorofil·la (MPC; Cullen 1982; Estrada et al. 1993; Venrick et al. 1973).

En avançar l'estiu, aquesta estructura es va enfonsant a mesura que la termoclina s'enfonsa (Hodges and Rudnick 2004; Varela et al. 1994). El límit l'imposa la transparència de les capes d'aigua superior i la radiació solar entrant.

Cap a finals d'estiu i principis de tardor, quan les hores diàries de sol ja disminueixen i degut a l'efecte de les ventades i dels temporals, la termoclina es va erosionant i l'estabilitat de la columna d'aigua es va perdent fins que es produeix de nou la barreja vertical, de manera que el cicle anual tornarà a començar de nou.

Durant aquest procés de trencament de l'estabilitat de la columna d'aigua es tornen a donar les condicions per una nova proliferació algal, l'anomenat bloom secundari de tardor. Aquest és de menor magnitud i durada que el primaveral.

Tot i que en principi aquesta dinàmica també es repeteix en els ecosistemes costaners, hi ha una sèrie de característiques que modifiquen aquest cicle anual.

1.4. Característiques particulars dels ecosistemes costaners.

Els ecosistemes costaners es troben situats en la frontera entre la terra i el mar. Aquesta situació introdueix una gran heterogeneïtat a nivell ambiental i de retruc a nivell biològic i les interaccions entre les diferents parts que hi participen són més difícils de predir (Duarte et al. 1999; Mann 2000; Pedrós-Alió et al. 1999).

La presència més superficial del fons marí delimita la profunditat de l'ecosistema i produeix la pèrdua d'un grau de llibertat. Aquesta característica genera unes dinàmiques i unes interaccions entre el sediment i la columna d'aigua inexistentes en els ecosistemes més oceànics. Aquests nous fenòmens poden ser per exemple una menor pèrdua de matèria de l'ecosistema per sedimentació i la resuspensió de sediment en la columna d'aigua.

També hi ha la presència de desembocadures de rius, d'emissaris submarins i d'episodis puntuals de tempestes, que tenen unes conseqüències semblants entre ells: aportar aigua dolça a l'ecosistema amb unes concentracions i proporcions de nutrients variables. Depenent del tipus d'entrada d'aigua i de quan es produeixi o de la combinació dels diferents fenòmens i del moment concret en que s'analitzi segurament tindran uns efectes clarament diferenciats. Per exemple, qualsevol entrada d'aigua dolça el que provocarà inicialment serà una dilució de la concentració del fitoplàncton marí, però en moments posteriors donarà lloc a un increment de la concentració de fitoplàncton degut a una possible aportació suplementària de nutrients.

Qualsevol d'aquestes característiques per si soles ja diferenciaria un ecosistema costaner d'un oceànic. El resultat final d'aquests processos és un enriquiment crònic de les aigües litorals que confereix a les zones costaneres un nivell mesotròfic-eutròfic (Mann 2000).

Amb una inspecció visual dels perfils recopilats durant les campanyes de monitoratge esmentades anteriorment ja es pot observar com els ecosistemes costaners presenten un cicle anual lleugerament diferent al comentat en aigües de mar obert.

Un exemple és el MPC de mar obert. En els ecosistemes costaners quan la termoclina s'enfonsa arriba un punt en el qual toca fons. Al seguir-se enfonsant aquesta estructura es retira cap a mar obert i desapareix, quedant una massa d'aigua amb un perfil de densitat que pot ser perfectament uniforme fins al fons. En aquesta massa d'aigua no hi caben les condicions típiques dels MPC, però en determinades zones s'ha observat l'existència d'unes capes a prop del fons riques en clorofil·la a, les HCNBL.

1.5. Les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a.

A data d'avui només s'ha realitzat una primera aproximació a l'estudi de les HCNBL, duta a terme en el meu treball del Diploma d'Estudis Avançats (DEA, Guallar 2007). Abans de la realització d'aquest treball esmentat únicament s'havia mencionat la presència d'aquestes capes i la possible importància que poden tenir (Margalef 1998b; Puig and Palanques 1998).

En el treball de DEA, inicialment es va realitzar una exploració dels perfils recopilats durant les campanyes de mostreig del programa de vigilància i control de la qualitat de les aigües del camp mitjà i camp llunyà del litoral català. Es va realitzar una classificació d'aquests perfils d'acord amb el comportament de la terbolesa i la fluorescència de la Cl-a en els metres situats per sobre el fons. Amb aquesta classificació es va observar que aquestes estructures productives presenten unes concentracions elevades de Cl-a i poden tenir uns quants metres de gruix. Es troben principalment durant la primavera i l'estiu, en la costa central i sud del litoral català i entre els 20m i els 60m de profunditat (Guallar 2007).

Els nivells elevats de Cl-a detectats en aquestes capes poden ser el resultat de nova formació *in situ*, de l'acumulació del MPC que a anat descendint fins a arribar a nivell del sediment, o bé per transport advectiu de la producció primària originada en una altra zona. Aquests nivells de Cl-a es poden mantenir degut a una aportació al·lòctona de material divers, ja sigui a través dels emissaris submarins, de les descàrregues dels rius (Puig and Palanques 1998) o de les aigües subterrànies (Michael et al. 2005; Slomp and Van Cappellen 2004).

També poden contribuir-hi la difusió des del sediment potenciada per corrents submarines, per ones internes (Mccave and Hall 2002; Puig et al. 2000) o per la pesca d'arrossegament (Pauly et al. 2002).

Un exemple d'aquests màxims de Cl-a situats per sobre del sediment es pot observar en la figura 1.1. Es tracta de la representació gràfica de la fluorescència de la Cl-a de dues seccions de CTD realitzades al maig del 2005 davant la costa de Sitges, aprofitant una de les campanyes del programa de monitoratge de l'ACA.

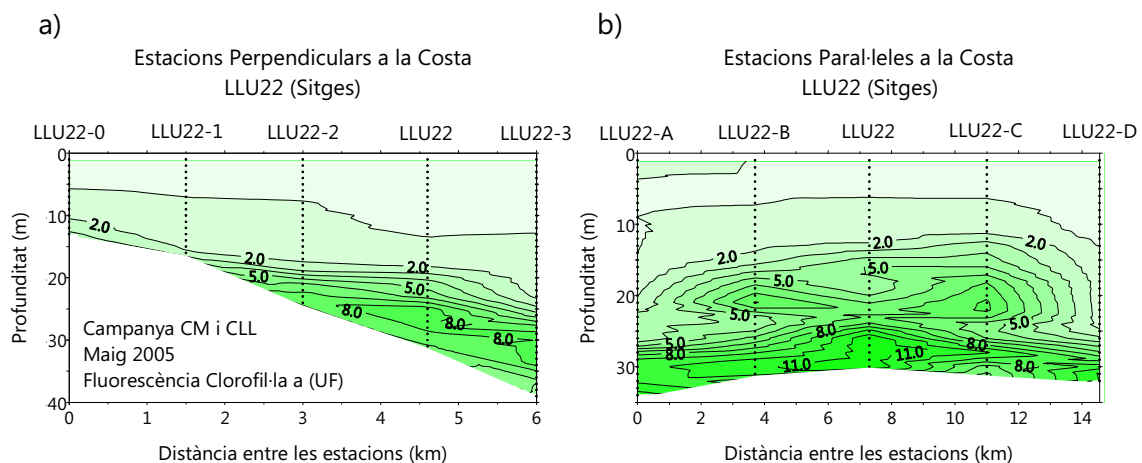


Figura 1.1. Fluorescència de la clorofil·la a de les seccions (a) perpendicular i (b) paral·lela a la costa de la campanya realitzada a les aigües costaneres de Sitges al maig del 2005.

A continuació, es va realitzar una primera exploració de les dades obtingudes durant unes campanyes específiques realitzades durant l'estiu del 2007 en l'ecosistema costaner del litoral de llevant de Barcelona. El motiu pel qual es va triar aquesta zona d'estudi és la proximitat al port base de les dues embarcacions utilitzades i dels laboratoris on s'havien d'analitzar les mostres. A més a més, el desconeixement de la formació, estructura i evolució de les HCNBL no recomanaven arriscar-se a mostrejar molt lluny.

Les principals conclusions a les quals es va arribar van ser les següents:

- Les HCNBL presenten una certa complexitat estructural, amb la presència de diferents subcapes que comporten una variabilitat dins la mateixa estructura.
- Els valors de Cl-a són del mateix ordre de magnitud que els que es poden trobar en els MPC.

- El sediment pot influenciar les comunitats de fitoplàncton presents en aquestes capes.
- En aquestes estructures productives hi ha una limitació de fòsfor i l'amoní és el component majoritari.
- L'amoní i el fitoplàncton es troben situats en el mateix lloc, a diferència dels MPC, on l'amoní està situat per sota el màxim de Cl-a.

Els coneixements que es van assolir en aquest primer estudi sobre les HCNBL va donar peu a continuar explorant i mostrejant aquestes estructures. Així doncs, aquesta tesi és una continuació del mateix estudi.

1.6. Objectius de la tesi.

L'objectiu principal d'aquesta tesi és l'estudi de les HCNBL, situant-les dins el context del cicle anual i comparant-les amb altres estructures productives com el Màxim Profund de Clorofil·la o el bloom primaveral. Per assolir-ho, aquest objectiu principal s'ha desglossat en quatre objectius parcials:

1. La clorofil·la a i la comunitat fitoplanctònica.
2. Els nutrients inorgànics, orgànics, dissolts i particulats.
3. La matèria orgànica dissolta cromofòrica.
4. La producció primària fitoplanctònica.

1.6.1. Clorofil·la a i comunitat fitoplanctònica.

En aquesta part es fa un estudi de la comunitat de fitoplàncton i de la concentració de la Cl-a durant el cicle anual costaner, posant un èmfasi especial en les HCNBLs.

En termes generals, en aigües riques en nutrients inorgànics i amb una certa intensitat de barreja turbulenta predominarà el creixement d'autòtrofs grans com les diatomees, donant lloc al desenvolupament d'una xarxa tròfica clàssica (Margalef 1978; Steele 1974) que s'estructura en fitoplàncton, mesozooplàncton i peixos (Steele 1974). En canvi, principalment en aigües oligotròfiques i estratificades i amb la introducció de nutrients orgànics s'afavoreix la xarxa tròfica microbiana. Aquesta s'estructura en bacterioplàncton, en menor mesura fitoplàncton, nanoflagel·lats heteròtrofs i ciliats (Azam et al. 1983).

No obstant, aquestes situacions extremes són una simplificació d'un escenari més complex, on un funcionament continu de la xarxa microbiana pot veure's interromput per una injecció intermitent de nutrients en les capes fòtiques, provocant el desplaçament cap a una xarxa tròfica clàssica en el cas de que els nutrients siguin oxidats (Thingstad and Sakshaug 1990), o bé pot promoure el creixement d'altres grups d'organismes propis de la xarxa microbiana en el cas de que els nutrients siguin orgànics (Miller 2005).

Aquesta variabilitat en l'estructura de mides dels productors primaris determinarà, en definitiva, el destí final del carboni orgànic assimilat. El desenvolupament d'autòtrofs grans (xarxa tròfica clàssica) afavorirà l'exportació del carboni ja que tendeixen a sedimentar més ràpidament (Smayda 1970; Smetacek 1980), ja siguin cèl·lules intactes o al ser incloses en paquets fecals produïts pel mesozooplànton. En canvi, el desenvolupament d'autòtrofs petits (xarxa tròfica microbiana), els quals pràcticament no sedimenten o sedimenten molt lentament, s'han d'agregar entre ells o a altres materials per fer possible la seva sedimentació, el que fa més lent aquest procés (Kiorboe et al. 1993).

Un altre aspecte important a estudiar de la comunitat de fitoplàncton és la seva composició taxonòmica. S'han utilitzat dos punts de vista diferents:

- L'estudi dels grans grups, és a dir, les diatomees, els dinoflagel·lats i els coccolitoforals entre altres. L'exemple clàssic d'aquest tipus d'estudi és el que s'ha comentat anteriorment d'en Margalef sobre les formes de vida (Margalef 1978). Aquests estudis posen de manifest que els grups funcionals que predominen en un ecosistema en una època en concret venen determinats principalment per les condicions ambientals. Al mateix temps, degut a les característiques ecològiques i fisiològiques que presenten, aquestes formes de vida responen d'una manera característica a canvis ambientals (D'ovidio et al. 2010). A més a més, la dominància de determinats grups funcionals tenen uns efectes molt importants en nivells tròfics superiors i en els cicles biogeoquímics a gran escala (Litchman et al. 2007). Per exemple, les diatomees són font d'aliment important per les pesqueries i exporten eficientment carboni al fons dels oceans; els coccolitoforals redueixen l'alcalinitat de l'aigua a través de la formació de les plaques de carbonat de calci que formen el seu cos, i els *Phaeocystis* produeixen sulfur de dimetil que actua com a nucli condensador dels núvols i pot alterar el balanç de calor en la superfície dels oceans (Kudela 2010).

- L'estudi específic de la comunitat de fitoplàncton. Una de les finalitats de l'estudi qualitatiu i quantitatiu del plàncton és deduir de la seva composició específica, les característiques ecològiques i la procedència de les masses d'aigua on s'han trobat. En altres paraules, es poden utilitzar les espècies com indicadors biològics capaços de proporcionar dades complementaries a les aconseguides a través de mètodes hidrogràfics (Margalef 1961; Margalef 1978). Això permet conèixer quines poblacions de fitoplàncton són característiques de cada zona i època i pot ajudar a entendre molts processos que es donen en els ecosistemes. Per exemple la formació de mareas roges per determinades espècies o la proliferació d'algues nocives que poden produir episodis de toxicitat a diferents nivells de la xarxa tròfica, afectant la qualitat de l'aigua i arribant a afectar a la salut humana.

Els diferents objectius a assolir en aquest apartat són els següents:

- a) Conèixer el comportament de la concentració de la Cl-a en l'ecosistema costaner de Barcelona al llarg de l'any, posant èmfasi en les HCNBL.
- b) Realitzar una anàlisi del fraccionament de la Cl-a per conèixer l'estructura de mides de la comunitat de fitoplàncton present.
- c) Analitzar la composició específica de la comunitat de fitoplàncton i posar-ho en el context de les variables ambientals disponibles per entendre la seva distribució.

Per assolir aquests objectius es disposa de mesures de concentració de la Cl-a total i fraccionada i de les abundàncies de les espècies fitoplanctòniques i de la fracció de picoplàncton.

1.6.2. Nutrients inorgànics, orgànics, dissolts i particulats.

En aquest apartat s'ha realitzat un estudi de les concentracions de les diferents formes de nutrients en l'ecosistema costaner de Barcelona.

A diferència dels ecosistemes més oceànics, els ecosistemes costaners en general, i els que mostren una gran pressió antròpica en particular, presenten un cicle anual dels nutrients molt desdibuixat. Això és degut a una sèrie de fenòmens característics d'aquests ecosistemes que s'han comentat anteriorment. És a dir, la presència de la desembocadura de rius, d'emissaris submarins, d'episodis de pluges fortes i d'un fons superficial. Cadascun

d'aquests elements tindrà unes propietats particulars que influiran l'ecosistema en estudi.

Una manera de poder traçar aquests fenòmens és a través de les proporcions de nutrients que poden tenir aquestes fonts de variabilitat. Si es coneix la relació entre nitrogen, fòsfor i carboni que tenen en origen es pot saber si una massa d'aigua determinada està influenciada per aquesta font.

L'altre factor que també té un paper fonamental en la transformació o el transport dels nutrients és el fitoplàncton. Es pot admetre com a referència general que el fitoplàncton té la mateixa proporció elemental de nitrogen i fòsfor que el mar (16:1, Redfield 1958) i que aquesta proporció és controlada a través dels requeriments i alliberament d'aquests elements nutritius per part del fitoplàncton. Tanmateix, el que més interessa són les desviacions observades d'aquestes proporcions de Redfield. Aquestes desviacions depenen del procés evolutiu que ha patit el microorganisme, el qual l'hi ha imprès una proporció bàsica; i de les condicions fisiològiques i ambientals en les que es troba la cèl·lula (Arrigo 2005; Klausmeier et al. 2004; Quigg et al. 2003).

Els objectius particulars d'aquest apartat són els següents:

- a) Conèixer la concentració i distribució dels nutrients inorgànics i orgànics dissolts i dels nutrients orgànics particulats en la zona d'estudi.
- b) Determinar les proporcions dels nutrients i estudiar les desviacions respecte les proporcions de Redfield.
- c) Conèixer i entendre les influències externes que presenta l'ecosistema a través de les seves proporcions de nutrients.

Per assolir aquests objectius es disposa de mesures de concentració dels nutrients inorgànics dissolts (amoni, nitrit, nitrat i fòsfor), dels nutrients orgànics dissolts (carboni orgànic dissolt, nitrogen orgànic dissolt i fòsfor orgànic dissolt) i dels nutrients orgànics particulats (carboni orgànic particulat, nitrogen orgànic particulat i fòsfor orgànic particulat).

1.6.3. La matèria orgànica dissolta cromofòrica.

Aquest tipus de substàncies corresponen a la fracció de la matèria orgànica dissolta que té la propietat d'absorbir la llum de l'espectre UV-visible. Intervenien en molts processos fisicoquímics i biològics i són en gran part

responsables de la transparència de l'aigua. La composició química, el seu origen i les dinàmiques de la MODC en els ecosistemes aquàtics encara presenten força incògnites. Això és degut a que el nombre i la complexitat dels components que intervenen en la seva dinàmica en els oceans és molt gran i diversa (Coble 2007).

Com a possibles factors que poden influenciar la MODC hi ha els rius i les aigües residuals, que són unes de les grans fonts d'aquestes substàncies en els ecosistemes costaners; els sediments, que en poden emmagatzemar; el fitoplàncton, els bacteris i el zooplàncton, que intervenen en la seva producció i transformació; i la radiació solar, que la fotodegrada (Boss et al. 2001; Burdige et al. 2004; Coble 2007; Moran et al. 2000; Rochelle-Newall and Fisher 2002).

Els objectius concrets d'aquest apartat són:

- a) Conèixer què succeeix amb la MODC en les HCNBL i situar-les en el context del cicle anual de l'ecosistema costaner de Barcelona.
- b) Entendre quin paper tenen els diferents factors implicats en la seva producció, transformació i degradació en la zona d'estudi.

Per dur a terme aquest apartat es disposa de mesures de la MODC de la zona d'estudi adquirides mitjançant l'obtenció d'espectres d'absorció de les mostres d'aigua.

1.6.4. Producció primària fitoplanctònica.

En aigües de mar obert del Mediterrani la producció primària fitoplanctònica s'ha estudiat àmpliament (Cebrián and Valiela 1999; Estrada 1996), però no s'ha parat tanta atenció a la zona litoral. Degut a la influència dels diferents fenòmens característics de l'ecosistema costaner de Barcelona la producció primària fitoplanctònica segurament es veu alterada respecte a l'ecosistema oceànic més proper. En aquest apartat s'estudiarà la fixació de carboni en les HCNBL i es compararà amb la producció primària del bloom primaveral i del MPC.

Al llarg del temps han aparegut diferents metodologies per mesurar la producció primària fitoplanctònica. Per aquest treball s'ha fet servir una de les més utilitzades, que és la mesura de la fixació del radiocarboni ^{14}C , desenvolupada per Steeman-Nielsen (1952). Però aquesta tècnica presenta

certes complicacions que encara s'estan debatent. Per exemple, com corregir el blanc d'aquestes mesures. El més utilitzat és el valor de la fixació del carboni a les fosques, però hi ha certa controvèrsia en el seu ús. En aquesta tesi també s'ha abordat aquesta problemàtica.

Aquestes mesures de la taxa de producció primària s'han obtingut mitjançant la realització d'experiments de Producció-Irradiància. Com es veurà, els resultats d'aquests experiments s'han ajustat a una versió modificada del model exponencial continu de Platt et al. (1980).

Els objectius concrets d'aquest apartat són:

- a) Resoldre la correcció del blanc en les mesures de producció primària realitzades per aquest estudi.
- b) Analitzar els factors que poden influenciar les taxes de producció primària en les HCNBL i comparar-ho amb les mesures realitzades durant l'hivern-primavera. Al mateix temps les mesures també es compararan amb treballs realitzats a mar obert del Nord-Oest del Mediterrani.
- c) Analitzar el significat dels paràmetres fotosintètics obtinguts en els experiments de Producció-Irradiància.

1.7. Estructura de la tesi.

Aquests quatre blocs o temes generals en els que s'ha dividit la tesi han configurat l'estructura del treball. En conjunt s'han definit 8 capítols i 3 annexos que es detallen a continuació:

1. Introducció.
2. Materials i mètodes.
3. Variabilitat de la biomassa i composició de la comunitat de fitoplàncton.
4. Nutrients orgànics, inorgànics, dissolts i particulats.
5. Matèria orgànica dissolta cromofòrica.
6. Producció primària fitoplanctònica.
7. Discussió general.

8. Conclusions.

Annex I. Correcció del blanc en les mesures de producció primària.

Annex II. Exploració dels paràmetres fotosintètics dels experiments de producció-irradiància.

Annex III. Recull de figures de seccions de costa a mar obert.

Capítol 2

Material i mètodes

2.1. Descripció de la zona d'estudi.

El conjunt de campanyes realitzades per aquesta tesi es van dur a terme en les aigües de la costa de llevant de Barcelona. Les estacions estaven repartides entre l'emissari submarí de la planta de tractament d'aigües residuals del Besòs i el port de Barcelona. El rang de batimetries anava dels 24m als 67m de fondària (figura 2.1 i taula 2.1).

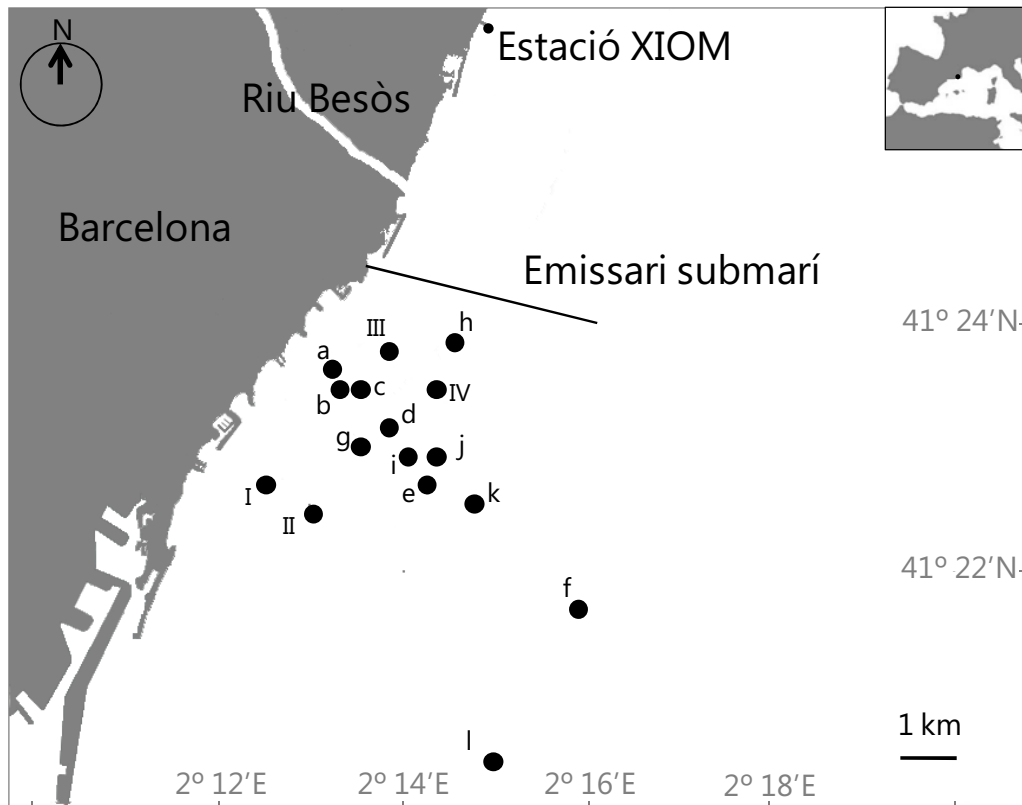


Figura 2.1. Mapa de la zona d'estudi amb la situació de les estacions mostrejades.

La circulació general de mesoescala en aquesta zona costanera presenta un corrent residual de Nord-Est a Sud-Oest amb inversions freqüents. En el rang inferior de la mesoescala (1-10km), la variabilitat és extremadament elevada. Tot i això, aquesta variabilitat no és molt energètica, especialment quan el règim de vents està caracteritzat per una alternança diària de brises marines (marinada) i terrestres (terral), amb tempestes esporàdiques a l'estiu (Flos et al. 1997; Pascual and Flos 1984). També cal tenir present que en la zona d'estudi, com en tot el Mar Mediterrani, les mareas tenen poca incidència, amb una amplitud màxima que arriba als 20cm.

Degut a la circulació general, tant la desembocadura del riu Besòs com l'emissari submarí poden influenciar de manera remarcable la zona d'estudi. El port de Barcelona o la desembocadura del riu Llobregat estan situats més al sud i per tant la seva influència és menor o inexistent.

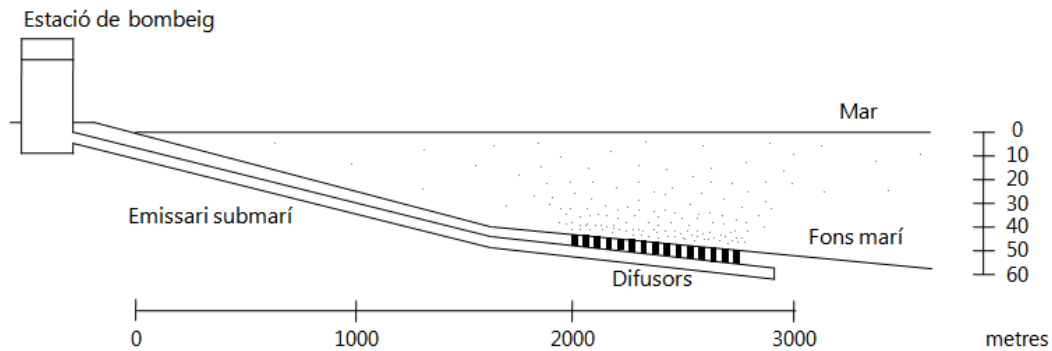


Figura 2.2. Esquema de la disposició de l'emissari submarí de la EDAR Besòs. Modificat de Gómez & Túnica 1996.

L'emissari submarí és un tub que evacua l'aigua provinent de l'Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) del Besòs. El tub s'estén 2 900m des de la costa cap a mar obert de manera perpendicular a la línia de costa (figura 2.1). L'aigua s'allibera a través d'uns difusors situats entre els 2 100m i els 2 900m amb una profunditat d'abocament de entre 40m i 50m (figura 2.2, Gómez and Túnica 1996). El promig d'aigua alliberada per l'emissari submarí entre maig del 2009 i desembre del 2010 va ser de $0.35\text{hm}^3 \text{ dia}^{-1}$ (Agència Catalana de l'Aigua, ACA). Aquesta aigua, que ja surt barrejada amb aigua de mar, presenta una salinitat inferior a la de l'entorn.

2.2. Estratègies de mostreig.

Les campanyes realitzades per aquest treball es poden agrupar en dos estratègies diferents que s'han anomenat PUDEM i EMI.

Les campanyes PUDEM formen part d'un mostreig mensual que es va iniciar al 2003 en l'Institut de Ciències del Mar (ICM-CSIC, Barcelona) amb el projecte HABES (Harmful Algal Bloom Expert System, EU - EVK2-CT-2000-00092, Investigadora Principal: Dra. Marta Estrada). Aquestes campanyes s'han continuat realitzant a expenses d'altres projectes com el PUDEM (Morfofodinàmica de playas urbanizadas: integración de datos experimentales y

modelos teóricos. Parte experimental - REN2003-06637-CO2-02, Investigador Principal: Dr. Jorge Guillén) i a data d'avui encara s'estan duent a terme.

WGS 84				
Estació	Estratègia de mostreig	Latitud (N)	Longitud (E)	Fondària (m)
I	PUDEM	41° 22.710'	2° 12.504'	30
II	PUDEM	41° 22.542'	2° 12.972'	40
III	PUDEM	41° 23.741'	2° 13.782'	30
IV	PUDEM	41° 23.490'	2° 14.388'	40
a	EMI	41° 23.463'	2° 13.256'	24
b	EMI	41° 23.533'	2° 13.371'	27
c	EMI	41° 23.482'	2° 13.511'	31
d	EMI	41° 23.108'	2° 13.805'	42
e	EMI	41° 22.636'	2° 14.263'	51
f	EMI	41° 21.635'	2° 15.864'	67
g	EMI	41° 23.021'	2° 13.564'	40
h	EMI	41° 23.819'	2° 14.498'	40
i	EMI	41° 22.967'	2° 14.051'	46
j	EMI	41° 22.873'	2° 14.353'	50
k	EMI	41° 22.504'	2° 14.724'	55
l	EMI	41° 20.452'	2° 14.894'	68

Taula 2.1. Posició i profunditat de les estacions mostrejades en aquest treball.

Les campanyes EMI (Emissari submergit) estan programades dins el projecte HCNBL (Estudi de capes d'aigua costaneres riques en clorofil·la properes als fons marins sedimentaris del litoral català, CTN-0901065, Investigador Principal: Dr. Jordi Flos) per l'estudi de les estructures productives que s'han localitzat en la columna d'aigua de la zona costanera de Barcelona.

Mostra	Mostreig	Estació	Data	Profunditat (m)
III.290908.30	PUDEM	III	29/09/2008	30
b.130709.17	EMI	b	13/07/2009	17

Taula 2.2. Exemples de la nomenclatura emprada per identificar les mostres.

Per poder diferenciar fàcilment cada mostra, estació o mostreig s'ha definit la següent nomenclatura: Les estacions de les campanyes PUDEM estan etiquetades amb números romans del I al IV. En canvi, les estacions mostrejades en les campanyes EMI estan etiquetades amb lletres que van des de la *a* fins a la

l. A continuació, i separat amb un punt, es defineix la data en la qual es va realitzar el mostreig, en el format *ddmmaa*. I per acabar, i en cas necessari, hi ha la profunditat de la mostra separada per un altre punt. En la taula 2.2 hi ha dos exemples del codi utilitzat per identificar les mostres i/o les estacions.

2.2.1. Campanyes PUDEM.

Els mostrejors PUDEM utilitzats en aquest treball consten de 28 campanyes realitzades aproximadament de manera mensual durant el període que va des del maig del 2007 al juliol del 2009. Es van dur a terme a bord de l'embarcació Itxasbide (7.40m d'eslora, Institut de Ciències del Mar, figura 2.3). En cada mostreig es feien dos transectes de costa a mar obert de 4 estacions cadascun. Cada transecte tenia una estació amb 10, 20, 30 i 40m de fondària. Per aquest estudi només s'han utilitzat les dades de les dues estacions més fondes de cada transecte ja que són les batimetries on s'han localitzat les estructures productives que es pretén estudiar (Guallar 2007).



Figura 2.3. Embarcació Itxasbide (7.4m d'eslora, Institut de Ciències del Mar) utilitzada en els mostrejors PUDEM.

A cada estació es realitzava un perfil de CTD amb un aparell SeaBird SBE19 equipat amb sensors de profunditat, temperatura, conductivitat, fluorescència de la clorofil·la a i terbolesa. Just a sobre del CTD es col·locava una botella Niskin de 5L. S'agafava una mostra d'aigua del fons de l'estació, situant el CTD just a sobre del sediment però sense arribar a tocar-lo. També s'agafava una mostra de superfície amb galleda. De cada mostra d'aigua s'omplia una botella

de polietilè de tap d'estrella de 250ml per l'anàlisi de la clorofil·la a (Cl-a), dos tubs de 30ml per l'anàlisi de nutrients inorgànics i en les quatre estacions més fondes també s'agafava una ampolla de policarbonat d'un litre de capacitat per l'anàlisi dels nutrients orgànics dissolts, de l'absorbància de la Matèria Orgànica Dissolta Cromofòrica (aMODC), de l'abundància bacteriana, del picofitoplàncton i del fitoplàncton. Les mostres es mantenien fresques i a les fosques fins a l'arribada al laboratori (aprox. 1.5h després de finalitzar el mostreig) on es processaven. L'ampolla de policarbonat d'un litre, i per tant les mostres per les anàlisis corresponents, només es va agafar en 19 dels 28 mostrejos.

Les mostres d'aquestes campanyes corresponents als nutrients dissolts i a la Cl-a es processaven en el laboratori de l'Institut de Ciències del Mar. La resta, que corresponia a l'aigua transvasada a la botella de policarbonat d'un litre, es processava en el laboratori del Departament d'Ecologia de la Universitat de Barcelona.

Ja en el laboratori, a partir de l'aigua de la botella de policarbonat s'omplia una botella Pyrex de 250ml pel recompte de fitoplàncton, la qual es fixava amb formol-hexamina (concentració final del 0.4%); i un únic criovial amb 1.8ml de mostra pel recompte de bacteris i de picofitoplàncton, la qual es fixava amb 200µl d'un còctel de paraformaldehid (1%) i glutaraldehid (0.05%). Aquest criovial primer es mantenia a les fosques durant 10min, després s'ultracongelava en nitrogen líquid aproximadament durant una hora i per últim es guardava en un congelador (-80°C) fins a la seva anàlisi. L'aigua restant es filtrava mitjançant filtres GF/F Whatman de 47mm, prèviament escalfats en una mufla (450°C, 4.5h). Per portar-ho a terme s'utilitzava un sistema de filtració de vidre per pressió positiva amb gas nitrogen (figura 2.6a). Aquest gas inert no altera les propietats de la mostra d'aigua. Les mostres per l'anàlisi dels nutrients orgànics dissolts es guardaven al congelador (-20°C) fins al moment de la seva anàlisi. La mostra per la mesura de l'aMODC s'analitzava immediatament després d'obtenir l'aigua filtrada.

2.2.2. Campanyes EMI.

Els mostrejos EMI es van realitzar durant els estius del 2007, 2008 i 2009 i a l'hivern del 2010. Es van fer un total de 15 campanyes a bord de l'embarcació Caribdis (8.5m d'eslora, Universitat de Barcelona, figura 2.4): tres a l'estiu del 2007, tres a l'estiu del 2008, 4 a l'estiu del 2009 i 5 a l'hivern del 2010. En tots els

mostrejos EMI el dia va ser solejat i el mar va estar en calma fins al migdia. A partir d'aquest moment el vent tèrmic (brisa marina o marinada) ja aixecava un mar que dificultava el mostreig. Però en aquest moment del dia ja s'havia arribat a port. Únicament en la campanya realitzada el 13 d'abril del 2010 el dia es va ennuvol·lar al final dels experiments de Producció-Irradiància (P-E).



Figura 2.4. Embarcació Caribdis (8.5m d'eslora, Universitat de Barcelona) utilitzada en els mostrejos EMI.

En cada mostreig primer es realitzaven una sèrie de perfils de CTD exploratoris. S'utilitzava un aparell SeaBird SBE25 equipat amb sensors de profunditat, temperatura, conductivitat, fluorescència de la Cl-a, terbolesa, transmitància, radiació fotosintèticament activa (PAR) i Oxigen (mg/l i % saturació). En les campanyes realitzades el 6 de juny i el 6 de juliol del 2007 es va realitzar una xarxa de perfils de CTD en tota la zona d'estudi. En la campanya del 7 de juny es van mostrejar directament les estacions sense realitzar els perfils exploratoris. En els anys següents, prèviament a la recollida de mostres, només es va realitzar un transecte de costa a mar obert format per 4 o 5 estacions.

En la campanya realitzada el 6 d'agost del 2009 també es va fer servir un correntòmetre. Abans d'iniciar el transecte d'estacions es va col·locar en el fons (30m) de l'estació c un Doppler Aquapro 1Mhz (Nortek) que va estar recopilant dades fins al final del mostreig (3h), moment en que es va recollir l'aparell del fons. Es va tenir cura de que l'aparell quedés totalment horitzontal en el fons i amb els sensors encarats cap a superfície. Es va configurar perquè registrés dades de cada metre, cada 5 minuts, per poder mesurar els corrents marins en una capa d'aigua de 25m de gruix.

Un cop finalitzats els CTDs exploratoris, s'escollien les estacions i les profunditats de mostreig segons els perfils obtinguts. Generalment s'agafaven

mostres en els màxims de fluorescència de la Cl-a. Per agafar cada mostra es tornava a baixar el CTD amb 2 botelles Easy-Flow de 5L acoblades al mateix marc metàl·lic de suport i protecció del CTD (figura 2.5).



Figura 2.5. Muntatge del CTD amb les dues botelles Easy-Flow de 5L acoblades a l'estructura metàl·lica.

Tot el conjunt es deixava a la profunditat de mostreig durant mig minut abans de tancar les dues botelles per obtenir el registre exacte de les dades de CTD de l'aigua mostrejada. L'aigua es transvasava en diferents recipients. L'aigua destinada a la mesura de la concentració de Cl-a i nutrients orgànics particulats es guardava en dues botelles de policarbonat de 10L de capacitat que es deixaven a les fosques. També s'omplia una botella de policarbonat d'un litre de capacitat per les mostres de nutrients orgànics i inorgànics dissolts, de l'aMODC, del recompte de bacteris i picofitoplàncton i del recompte de fitoplàncton. Aquesta botella es guardava en fresc en el congelador de l'embarcació. Les mostres no es van deixar mai prou temps perquè s'arribessin a congelar.

Un cop finalitzat el mostreig les mostres es portaven al laboratori del Departament d'Ecologia de la Universitat de Barcelona i es començaven a processar immediatament. L'aigua de la botella de policarbonat d'un litre es processava de la mateixa manera que en els mostrejos PUDEM, amb l'afegit que

també s'agafava mostra per l'anàlisi de nutrients inorgànics dissolts. L'aigua de les dues botelles de policarbonat de 10L destinada a les mesures dels paràmetres particulats es processava de manera diferent. Es filtrava mitjançant filtres GF/F Whatman de 25mm prèviament escalfats en una mufla (450°C, 4.5h). S'utilitzava un sistema de filtració per pressió positiva amb gas nitrogen. Aquest sistema estava format en la seva majoria per peces de policarbonat i de PVC. Permetia processar en sèrie 6 mostres a la vegada (figura 2.6b).

a)



b)



Figura 2.6. (a) Sistema de filtració per obtenir les mostres d'aigua per les anàlisis de paràmetres dissolts i (b) sistema de filtració per obtenir les mostres de filtres per les anàlisis de paràmetres particulats.

En les campanyes EMI realitzades a l'estiu del 2009 i a l'hivern del 2010 també es van realitzar mesures de producció primària mitjançant les incubacions amb Carboni radioactiu (^{14}C). En aquestes campanyes l'estratègia de mostreig es va modificar lleugerament.

Les mostres d'aigua es processaven directament a l'embarcació. Durant els 10 minuts següents a la recollida de l'aigua, aquesta ja es processava per obtenir les mostres pels paràmetres dissolts, és a dir, els nutrients dissolts i l'aMODC. De la mostra d'aigua sense filtrar s'omplia el criovial destinat al recompte de bacteris i de picofitoplàncton i la botella Pyrex de 250ml pel recompte de fitoplàncton i es fixaven.

Un cop finalitzat el mostreig i arribats a port es preparaven les incubacions per realitzar els experiments P-E en la mateixa embarcació. Quan les incubacions ja s'havien iniciat, aleshores es processava l'aigua destinada a obtenir els filtres per les mesures dels nutrients orgànics particulats i de la Cl-a.

2.3. Mètodes d'anàlisi.

2.3.1. Clorofil·la a.

En els mostrejors PUDEM, la concentració de la Cl-a es va determinar mitjançant fluorimetria (Yentsch and Menzel 1963). 100ml de mostra es filtraven a través de filtres GF/F Whatman de fibra de vidre de 25mm de diàmetre. La filtració es realitzava a baixa pressió (<100mm Hg) i els filtres es congelaven (-20°C) un mínim de 24h. Prèviament a la seva anàlisi es submergien en 6ml d'acetona al 90% a la foscor i en fresc (4°C) durant 24h. La fluorescència de l'extracte era mesurada en un fluorímetre Turner-Designs excitant la mostra amb llum blava a 430nm i detectant l'emissió de llum vermella a 663nm. La fluorescència de l'extracte és proporcional a la seva concentració de Cl-a.

En els mostrejors EMI la determinació de la concentració de la Cl-a es va fer mitjançant espectrofotometria (Grasshoff et al. 1999). Es va mesurar la Cl-a total i la Cl-a fraccionada. Per la Cl-a total la mostra es filtrava mitjançant un filtre GF/F Whatman de fibra de vidre de 25mm de diàmetre. Per la Cl-a fraccionada la mostra d'aigua es filtrava consecutivament a través d'un filtre de 20µm de porus de policarbonat, on es quedava retinguda la fracció del microfitoplàncton; un filtre de 5µm de porus de policarbonat, on es quedava retinguda la fracció del nanofitoplàncton; i un filtre GF/F de fibra de vidre, on es quedava retinguda la fracció del picofitoplàncton.

Generalment, la fracció de picofitoplàncton es considera que és aquella que passa a través d'un filtre de 2µm de porus i queda retinguda en un filtre de 0.2µm de porus, i la fracció del nanofitoplàncton és aquella que passa a través d'un filtre de 20µm de porus i queda retinguda en un filtre de 2µm de porus. Cal tenir en compte aquesta diferència metodològica.

A continuació els filtres es congelaven (-20°C) un mínim de 24h. En el pas següent, en un tub d'assaig es submergia el filtre en 6ml d'acetona al 90%. Tot seguit es col·locaven els tubs d'assaig en un sonicador durant 5 minuts i després es guardaven a 4°C i a la foscor durant 24h. Passat aquest temps, es tornaven a col·locar els tubs d'assaig en un sonicador durant 5minuts més i finalment es filtrava el contingut del tub d'assaig a través d'un filtre GF/F de fibra de vidre. A continuació, es mesurava l'espectre d'absorbància del filtrat entre 800 i 200nm en un espectrofotòmetre Shimadzu UVProbe utilitzant una cubeta d'un cm de pas de llum.

Per calcular la concentració de la Cl-a s'utilitzaven les lectures d'absorbància a 663nm, a 645nm, a 630nm i a 750nm en la següent equació:

$$Cl-a = \frac{(11.64 \times (a_{663} - a_{750}) - 2.16 \times (a_{645} - a_{750}) + 0.10 \times (a_{630} - a_{750})) \times V_{ext}}{V_{filt} \times long}$$

on *Cl-a* és la concentració de clorofil·la a, en mg m⁻³; *aXXX* és l'absorbància de l'extracte en la longitud d'ona *XXX*, en m⁻¹; *Vext* és el volum d'acetona utilitzat per fer l'extracció del pigment, en ml; *Vfilt* és el volum de mostra que s'ha filtrat, en l; i *long* és la longitud de pas de llum de la cubeta utilitzada per la lectura en l'espectrofotòmetre, en cm.

Amb els valors obtinguts de les anàlisis de Cl-a total juntament amb les dades de CTD de fluorescència de la Cl-a, s'ha realitzat una regressió lineal per estimar els valors de Cl-a de tots els perfils de CTD utilitzats en aquesta tesi. S'ha realitzat un model de regressió diferent per cada estratègia de mostreig (PUDEM i EMI). Tot i que els CTDs utilitzats en els dos mostrejos tenien el mateix model de fluorímetre, no estaven configurats de la mateixa manera.

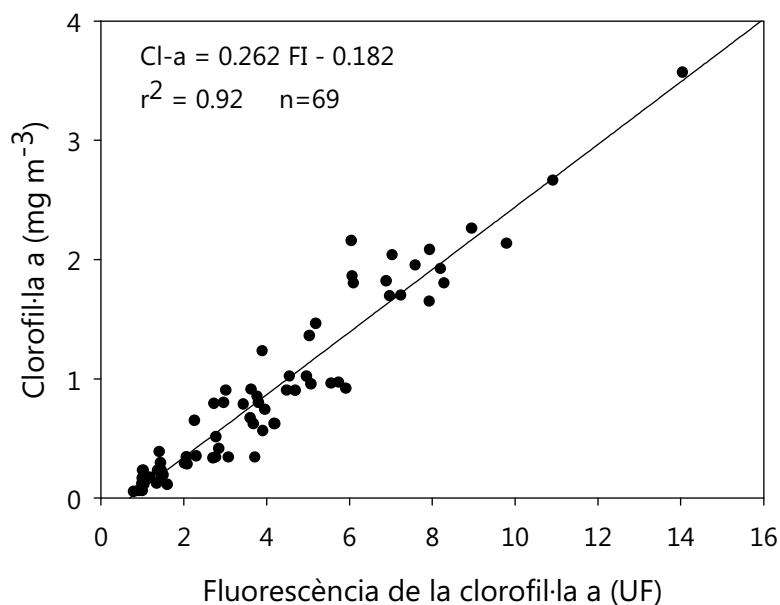


Figura 2.7. Regressió lineal entre els valors de concentració de la clorofil·la a (Cl-a) i dels corresponents valors de fluorescència de la clorofil·la a (FI) dels perfils de CTD realitzats en els mostrejos EMI.

En el cas de la regressió lineal de les campanyes EMI els valors estimats de Cl-a s'ajusten bé als valors observats (figura 2.7). En canvi, en la regressió lineal de les campanyes PUDEM es pot veure que hi ha una dispersió molt elevada dels

valors (figura 2.8a). Si s'analitzen per separat les dades de superfície i de fons s'observa que el model de les mostres de fons s'ajusta més bé que no pas el de les mostres de superfície (figura 2.8b i 2.8c). Aquest fet és degut a que les mostres de superfície s'agafaven en un moment diferent al de la recollida de dades del CTD. En canvi, les mostres de fons s'agafaven amb una botella Niskin lligada al mateix cable que el CTD. Per tant l'aigua de fons es mostrejava poc després de que el CTD recollís les dades corresponents.

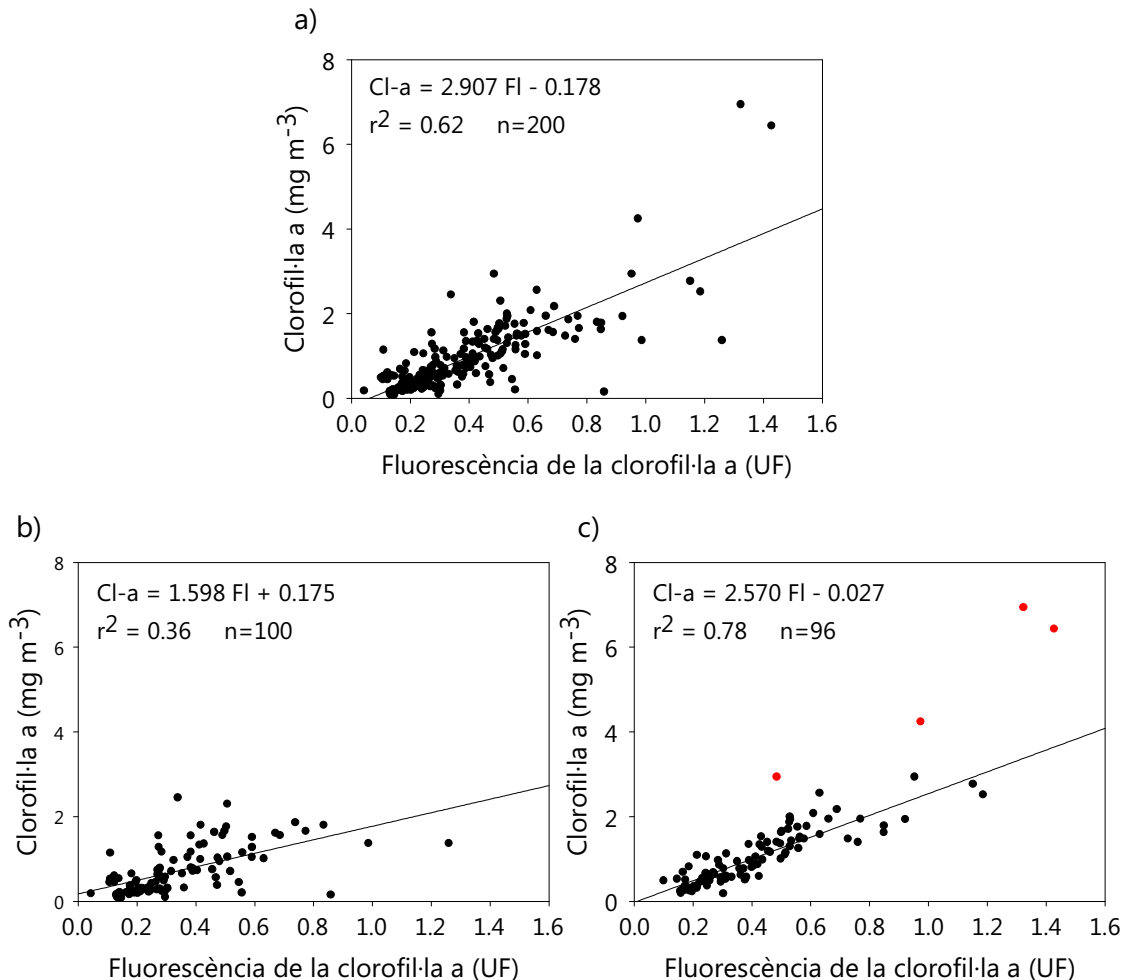


Figura 2.8. Regressió lineal entre els valors de concentració de clorofil·la a (Cl-a) i dels corresponents valors de fluorescència de la clorofil·la a (FI) dels perfils de CTD realitzats en els mostrejos PUDEM. (a) tots els valors, (b) valors superficials, (c) valors de fons. En vermell hi ha els valors que s'han extret per realitzar la regressió lineal.

Per realitzar el model de les mostres de fons s'han descartat 4 valors extrems (cercles vermells, figura 2.8c) ja que sinó, la regressió lineal es desviava degut a

un valor de intersecció molt elevat. Aquest és el model que s'ha escollit per obtenir les dades de Cl-a dels CTDs de les campanyes PUDEM.

Com es pot comprovar en la taula 2.3, el valor del pendent de la regressió lineal dels mostrejos PUDEM és un ordre de magnitud més elevat que el dels mostrejos EMI. Aquest ordre de magnitud de diferència es deu al fet de que la sensibilitat dels dos aparells era diferent, sent el de les campanyes EMI més precís i adient a valors de Cl-a baixos, característics dels ecosistemes marins més oceànics. Aquesta diferència de sensibilitat és deguda al cable que connecta el sensor a l'ordinador intern del CTD que proporciona aquest ordre de magnitud de diferència. Tot i això, si s'hagués utilitzat el mateix cable als dos sensors el pendent hagués estat molt semblant.

Mostrejos	Pendent	Intersecció	r ²
EMI	0.262	-0.182	0.92
PUDEM (fons)	2.570	-0.027	0.78

Taula 2.3. Valors del pendent i de la intersecció de les regressions lineals entre la concentració de clorofil·la a analitzada i la fluorescència de la clorofil·la a procedent del CTD.

2.3.2. Abundància de nano i microfitoplàncton.

Depenent de la concentració de Cl-a de la mostra es van sedimentar diferents volums (50 o 100ml) en una cambra de sedimentació durant 24 o 48h, respectivament. A continuació, es van examinar utilitzant la tècnica del microscopi invertit (Utermöhl 1958) en un aparell Olympus T041. Es va observar un transecte a 400 augments per enumerar els organismes més petits (de 5 a 12µm). Després es va observar un mínim de 2 transectes a 200 augments per comptar els organismes de talla intermèdia (entre 12 i 50µm). I tota la cubeta es va analitzar a 100 augments per identificar els organismes més grans (>50µm). Els individus observats es van classificar fins al nivell taxonòmic més baix possible.

En l'agrupació de diatomees *Pseudo-nitzschia spp.*, sense arribar al nivell d'espècie es pot distingir a *grosso modo* entre el grup *delicatissima* i el grup *seriata*. Entre ells es diferencien per la forma i la mida, sent el primer més petit i prim que el segon (Fehling et al. 2006). Tot i presentar formes molt semblants sembla ser que no són competidores pel mateix nínxol ecològic (Fehling et al. 2006; Herrera and Margalef 1963). Aquests dos grups no s'han utilitzat en les

anàlisis estadístiques, ja que no es disposa dels seus recomptes en totes les mostres; però si en l'anàlisi descriptiva.

2.3.3. Abundància de picofitoplàncton i de bacteris.

L'abundància de picofitoplàncton i de bacteris s'ha obtingut a través de la tècnica de la citometria de flux. Les dues anàlisis s'han realitzat mitjançant un citòmetre de flux FACS-calibur (Becton & Dickinson) de l'Institut de Ciències del Mar. D'aquesta manera s'ha pogut quantificar la presència de *Synechococcus*, *Prochlorococcus* i piceucariotes per una banda i de bacteris per l'altra. En el moment de l'anàlisi, les mostres es deixaven temperar i es processaven de dues maneres diferents.

2.3.3.1. Picofitoplàncton.

Per l'anàlisi del picofitoplàncton, per cada 600µl de mostra s'agafava com a control intern 10µl d'una solució de 10^5 ml^{-1} de boles verd-i-grogues de làtex d'un µm de diàmetre (Polysciences). A continuació, la mostra es feia circular per l'aparell a velocitat alta ($\sim 60 \mu\text{l min}^{-1}$) i les dades eren processades fins arribar als 10 000 recomptes.

Els individus de *Synechococcus* es discriminen pel seu senyal elevat en un diagrama de fluorescència del groc (FL2, ficoeritrina) respecte fluorescència del vermell (FL3, Cl-a). Els individus de *Prochlorococcus* es detecten per tenir un senyal FL3 més baix i no tenir senyal FL2. Els piceucariotes autotròfics presenten un senyal FL3 més elevat i no tenen senyal FL2 (Gasol and Del Giorgio 2000).

Per calcular les abundàncies del picofitoplàncton i poder comparar-ho amb la concentració de Cl-a de la mateixa fracció, s'han utilitzat únicament els recomptes de piceucariotes i de *Synechococcus*. Els recomptes de *Prochlorococcus* no s'han tingut en compte ja que la seva mida ($\sim 0.6 \mu\text{m } \emptyset$) fa factible que passin a través del filtre GF/F ($0.7 \mu\text{m}$) i no hi quedin retinguts.

2.3.3.1. Bacteris.

400µl de mostra es tenyien amb 4µl de solució Syto13 (Molecular probes). Com a control intern de l'aparell s'afegien 5µl d'una solució de boles de làtex verd-i-grogues d'un µm de diàmetre (Polysciences) a una concentració de 10^5 ml^{-1} . La

mostra es feia circular a velocitat baixa ($\sim 30 \mu\text{l min}^{-1}$) i les dades eren processades fins arribar als 50 000 recomptes.

Els bacteris es detecten pel seu senyal en el gràfic de fluorescència del verd (FL1, ADN) respecte la dispersió de la llum (Gasol and Del Giorgio 2000).

2.3.4. Nutrients inorgànics dissolts.

En les campanyes EMI, les mostres per l'anàlisi dels nutrients inorgànics dissolts (nitrat, nitrit, amoni i fosfat) es van filtrar a través de filtres GF/F prèviament escalfats en una mufla (450°C , 4.5h). L'aigua filtrada es recollia en botelletes de polipropilè de 30ml que es guardaven al congelador (-20°C) fins a un màxim de dos mesos abans de la seva anàlisi.

Límit de detecció	μM
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3$	0.0021
NO_2	0.002
NH_4	0.002
PO_4	0.002

Taula 2.4. Límit de detecció de les anàlisis dels nutrients inorgànics dissolts.

Tant en els mostrejos PUDEM com en els EMI els nutrients inorgànics es mesuraven en un autoanalitzador Alliance Evolution II seguint els procediments estàndard de Grasshoff et al. (1999). En la taula 2.4 s'especifiquen els límits de detecció dels diferents nutrients inorgànics analitzats mitjançant aquesta metodologia.

El Nitrogen Inorgànic (NI) de la mostra s'ha calculat sumant les concentracions de nitrat, nitrit i amoni.

2.3.5. Nutrients orgànics dissolts.

Els nutrients orgànics dissolts que s'han mesurat en aquest estudi són el Carboni Orgànic Dissolt (COD), el Nitrogen Orgànic Dissolt (NOD) i el Fòsfor Orgànic Dissolt (FOD).

Per l'anàlisi del NOD i del FOD es mesurava el Nitrogen Dissolt Total (NDT) i el Fòsfor Dissolt Total (FDT) i se'ls hi restava la fracció inorgànica. És a dir, el NI en el cas del NDT i el fosfat o Fòsfor Reactiu Soluble (FRS) en el FDT.

Per l'anàlisi del COD i del NDT la mostra d'aigua filtrada es recollia en botelletes de vidre àmbar prèviament escalfades en una mufla (450°C, 4.5h). A continuació es fixaven amb Clorur de Mercuri (HgCl₂), es tancaven amb un tap de polietilè i es guardaven a la foscor i en fresc fins a la seva anàlisi.

El NDT i el COD s'analitzaven simultàniament en una unitat TNM-1 acoblada en sèrie a un Shimadzu TOC-5000. La unitat TNM-1 és específica de nitrogen i presenta un detector quimioluminiscent de diòxid de nitrogen. L'aparell Shimadzu TOC-5000 presenta un analitzador de gas per infraroig específic de carboni i treballa a través del principi d'oxidació catalítica a elevada temperatura. El sistema era estandarditzat setmanalment amb hidrogen ftalat de potassi. La concentració de NDT i COD es determinava restant l'àrea del blanc de l'aparell al promig de l'àrea del pic de 3 alíquotes de la mostra i es dividia pel pendent de la recta estàndard. La precisió de la mesura era comprovada diàriament mitjançant mostres de referència provinents del Professor D. Hansell (Universitat de Miami).

Per l'anàlisi del FDT i del FRS la mostra es filtrava i es recollia en botelletes de policarbonat de 60ml. Aquestes es guardaven en el congelador (-20°C). El període d'emmagatzematge durava un màxim de dos mesos fins a la seva anàlisi. El mètode emprat és el descrit per Grasshoff et al. (1999), que es basa en la oxidació amb persulfat en medi àcid (120°C, 30min) i la seva posterior lectura d'absorbància a 880nm. El FRS i el FDT s'analitzaven en un espectrofotòmetre Shimadzu UVprobe, utilitzant una cubeta de 10cm de pas. Finalment es restava el FRS del FDT per obtenir el FOD.

2.3.6. Nutrients orgànics particulats.

Per la determinació dels nutrients orgànics particulats es filtrava un litre de mostra a través d'un filtre GF/F de fibra de vidre prèviament escalfat a la mufla (450°C, 4.5h). A continuació, aquest filtre es guardava en un criovial que es submergia immediatament en nitrogen líquid. Tot seguit, es guardava en el congelador (-20°C) fins a la seva anàlisi. Per cada mostra d'aigua es processaven dos filtres, un pel Carboni Orgànic Particulat (COP) i el Nitrogen Orgànic Particulat (NOP) i l'altre pel Fòsfor Orgànic Particulat (FOP).

Els filtres per l'anàlisi del COP i el NOP s'assecaven en una estufa a 80°C durant 24h. Posteriorment, els filtres es disposaven en una atmosfera saturada d'àcid clorhídric durant 24h. Finalment es tornaven a assecar a l'estufa a 80°C durant 24h més. A continuació, en cada filtre es dipositava pentaòxid de vanadi (V₂O₅) i s'embolicava tot junt amb un disc d'estany (Sn) formant una boleta. Així la mostra ja estava preparada per ser analitzada en un cromatògraf de gasos Carlo-Erba Instruments 1108 CHNS-O Flash.

Per l'anàlisi del FOP es seguia el mateix procediment que per l'anàlisi del FDT. La diferència estava en que el filtre es submergia en un volum conegut d'aigua MilliQ. A continuació, un cop feta la digestió amb el persulfat en medi àcid (120°C, 30min), la mostra es filtrava en un filtre GF/F i posteriorment es realitzava la lectura d'absorbància a 880nm del filtrat (Grasshoff et al. 1999).

2.3.7. Absorbància de la matèria orgànica dissolta cromofòrica.

Les mesures d'absorbància de la Matèria Orgànica Dissolta Cromofòrica (aMODC) es van realitzar en un espectrofotòmetre Shimadzu UVProbe. Es feia la lectura entre els 200nm i els 800nm utilitzant aigua MilliQ com a referència (figura 2.9a). S'utilitzava una cubeta de quars de 10cm de pas. Si la mostra es processava al laboratori, l'aigua filtrada es recollia directament en la cubeta de quars i es feia la lectura. Si la mostra es processava a l'embarcació, l'aigua filtrada es guardava en una botelleta àmbar de 60ml prèviament escalfada a la mufla (450°C, 4.5h) i es tapava amb un tap de polietilè. A continuació la mostra es guardava en fresc i a la foscor. Abans de realitzar les mesures les mostres es deixaven a la foscor fins que assolien la temperatura ambient. El promig de l'absorbància de la mostra entre 700nm i 800nm es va restar a les dades de l'espectre per corregir el soroll de l'aparell (Green and Blough 1994).

A partir de les dades de l'espectre d'absorbància corregides s'han extret 2 tipus de paràmetres: el coeficient d'absorbància (a_λ) i el pendent de l'espectre d'absorció (S).

El coeficient d'absorbància (a_λ), és una mesura de la concentració de la Matèria Orgànica Dissolta Cromofòrica (MODC, figura 2.9b) i s'obté aplicant l'equació:

$$a_\lambda = 2.303 A_\lambda / L$$

on A_λ és la mesura d'absorbància a la longitud d'ona λ i L és la longitud de pas de la cubeta. Aquesta equació és una transformació logarítmica de l'espectre

d'absorció que s'utilitza per poder comparar les mesures de la matèria orgànica dissolta.

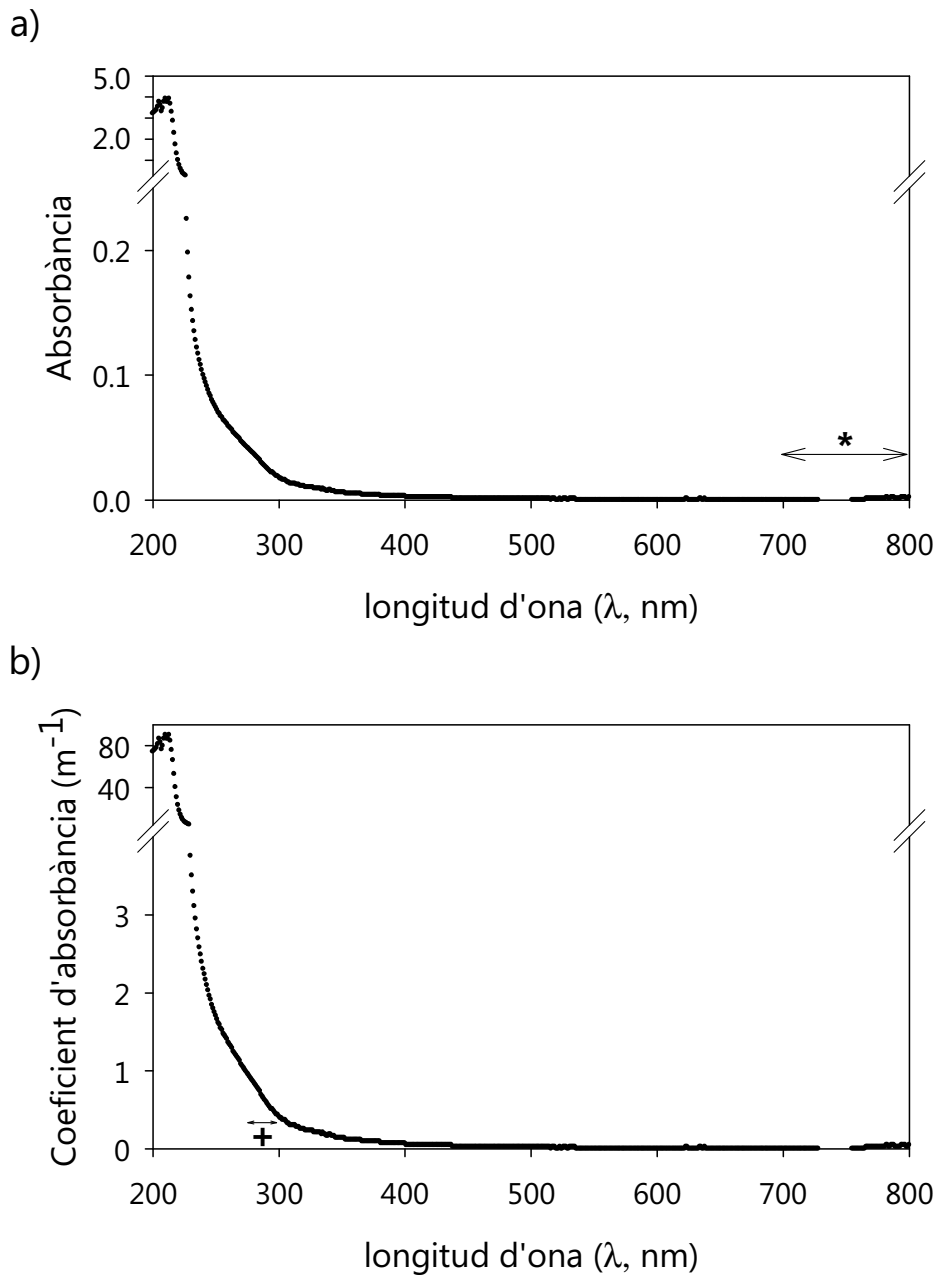


Figura 2.9. a) Exemple d'espectre d'absorció per la mesura de la matèria orgànica dissolta cromofòrica de les mostres. (*) Fragment de l'espectre (700-800nm) que s'utilitza per eliminar el soroll de l'aparell. b) Exemple de l'espectre dels coeficients d'absorbància resultat del processament de l'espectre d'absorció de la mostra. (+) Fragment (275-295nm) que s'utilitza per calcular el pendent de l'espectre d'absorció (S).

En la literatura s'utilitzen diverses longituds d'ona per tal d'obtenir els valors dels coeficients d'absorbància. En aquest estudi s'han fet servir les següents: 254 nm (Helms et al. 2008; Wells 2004), 280nm, 300nm (Green and Blough 1994; Helms et al. 2008; Kitidis et al. 2006; Nelson et al. 1998), 340nm (Del Vecchio and Blough 2004b), 355nm (Green and Blough 1994; Hong et al. 2005; Vodacek et al. 1997), 375nm (Astoreca et al. 2009; Bricaud et al. 1981; Kowalczyk et al. 2005; Stedmon and Markager 2001; Stedmon and Markager 2003), 412nm i 460nm.

El pendent de l'espectre d'absorció (S), s'obté a partir d'ajustar l'espectre d'absorció al model exponencial:

$$a_{\lambda} = a_{\lambda_0} e^{S(\lambda_0 - \lambda)}$$

on a_{λ} i a_{λ_0} són els coeficients d'absorció a una certa longitud d'ona i a una longitud d'ona de referència, respectivament; i S és el pendent de l'espectre que determina la forma de la corba d'absorció. En aquest estudi, el paràmetre S es va calcular prenent l'interval de longituds d'ona entre 275 i 295nm i ajustant les dades mitjançant una regressió no lineal seguint la metodologia emprada per Helms et al. (2008). Segons aquest autor, aquest pendent està relacionat a canvis induïts fotoquímicament en el pes molecular de la MODC.

2.3.8. Experiments de producció-irradiància.

Per dur a terme els experiments de Producció-Irradiància (P-E), a cada mostreig es van agafar 2 o 4 mostres d'aigua. Aquestes tant podien correspondre a una mateixa estació o bé a diferents estacions del mateix transecte. En totes les campanyes com a mínim es van agafar mostres en els màxims de Cl-a.

Un cop finalitzat el mostreig, al arribar a port es preparaven els experiments P-E. Per cada mostra d'aigua s'omplien 14 botelletes esfèriques de vidre de 55ml de capacitat. Aquestes botelletes estaven confeccionades expressament de manera que la mostra d'aigua només ocupés l'espai esfèric del recipient. Dues d'elles s'utilitzaven com a control. La botelleta fosca (Bfs), que es cobria amb paper d'alumini per mantenir-la sense llum; i la botelleta amb formol (Bfr), la qual es fixava amb 3ml de formol al 40% abans de la incubació per aturar-ne l'activitat biològica. Totes les botelletes s'inoculaven amb aproximadament 3.2×10^5 Bq de ^{14}C -bicarbonat abans de començar els experiments. Un cop realitzat aquest procés ja es podien col·locar les botelletes en els incubadors.

Les botelletes d'incubació es fixaven en una placa rectangular de metacrilat transparent. Cada placa tenia set forats de manera que cada mostra d'aigua en necessitava dues. Aquestes plaques es col·locaven a l'interior d'uns incubadors cilíndrics de metacrilat transparent a través d'unes guies, de manera que l'esfera de la botelleta quedava encarada cap amunt (figura 2.10).

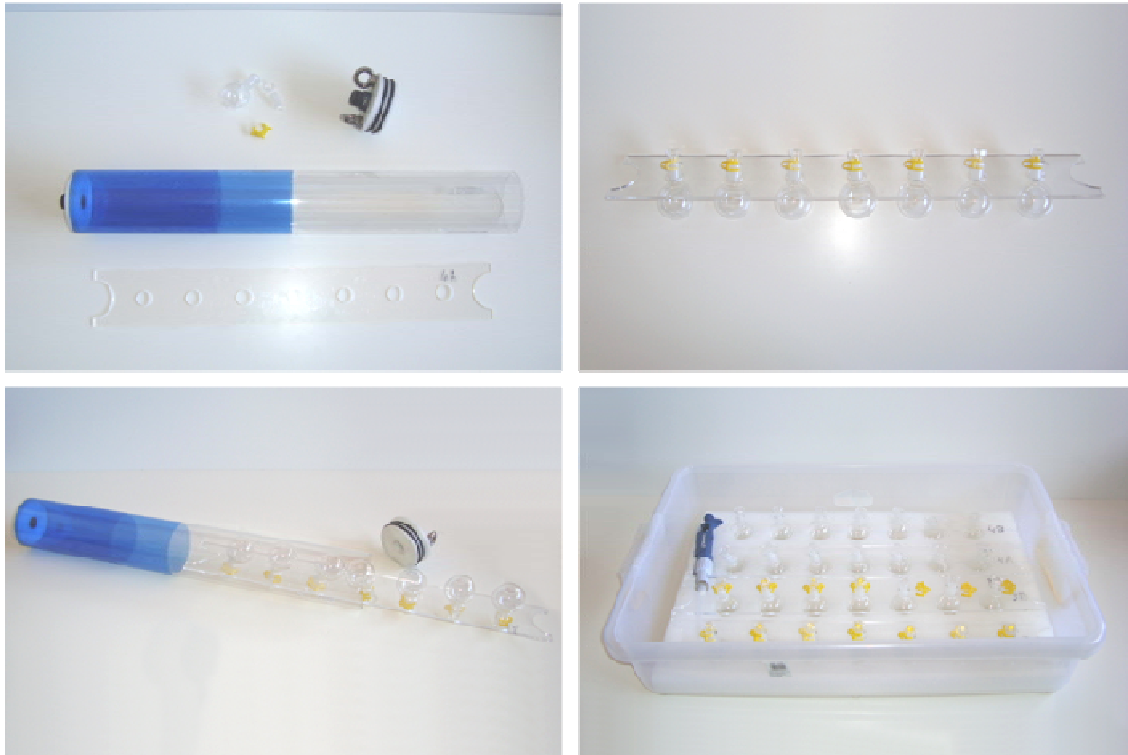


Figura 2.10. Diferents components que formen els cilindres d'incubació: botelletes, placa de metacrilat i cilindre de metacrilat. En la part inferior dreta es mostra la capsa utilitzada on es manipulen les botelletes, tant a l'hora de preparar-les per la incubació com per processar les mostres un cop finalitzada l'incubació.

Un cop ja es tenien els incubadors preparats es col·locaven en uns suports que s'acoblaven a la coberta de l'embarcació i s'iniciava l'experiment. El sistema es refrigerava contínuament mitjançant la recirculació d'aigua procedent d'un dipòsit. Aquest sistema estava format per un circuit tancat de mànegues que connectaven els diferents incubadors. La recirculació era contínua i es realitzava amb l'ajuda d'una bomba d'aigua (figura 2.11). Aquesta aigua es mantenia a la temperatura de mostreig del màxim de Cl-a ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) afegint glaçons al dipòsit i controlant la temperatura amb un sensor tèrmic col·locat en el mateix dipòsit.

En les campanyes d'hivern-primavera no hi havia cap problema relacionat amb aquest aspecte, ja que el rang de temperatura de la columna d'aigua que

presentaven els perfils només variava aproximadament 0.5°C. Però en els mostrejos d'estiu, la diferència entre la temperatura *in situ* de la capa d'aigua de la mostra superficial i de la capa del màxim de Cl-a era de entre 4 i 10°C. Així doncs, les mostres d'aigua superficial de les campanyes d'estiu (3 de 26 experiments P-E) poden haver tingut alguna influència d'aquesta diferència de temperatura. No obstant, Estrada (1985b) conclou que els efectes que pot tenir la diferència de temperatura *in situ* i de la d'incubació no van ser massa importants en el seu treball, el qual es va realitzar en la mateixa regió i època de l'any.

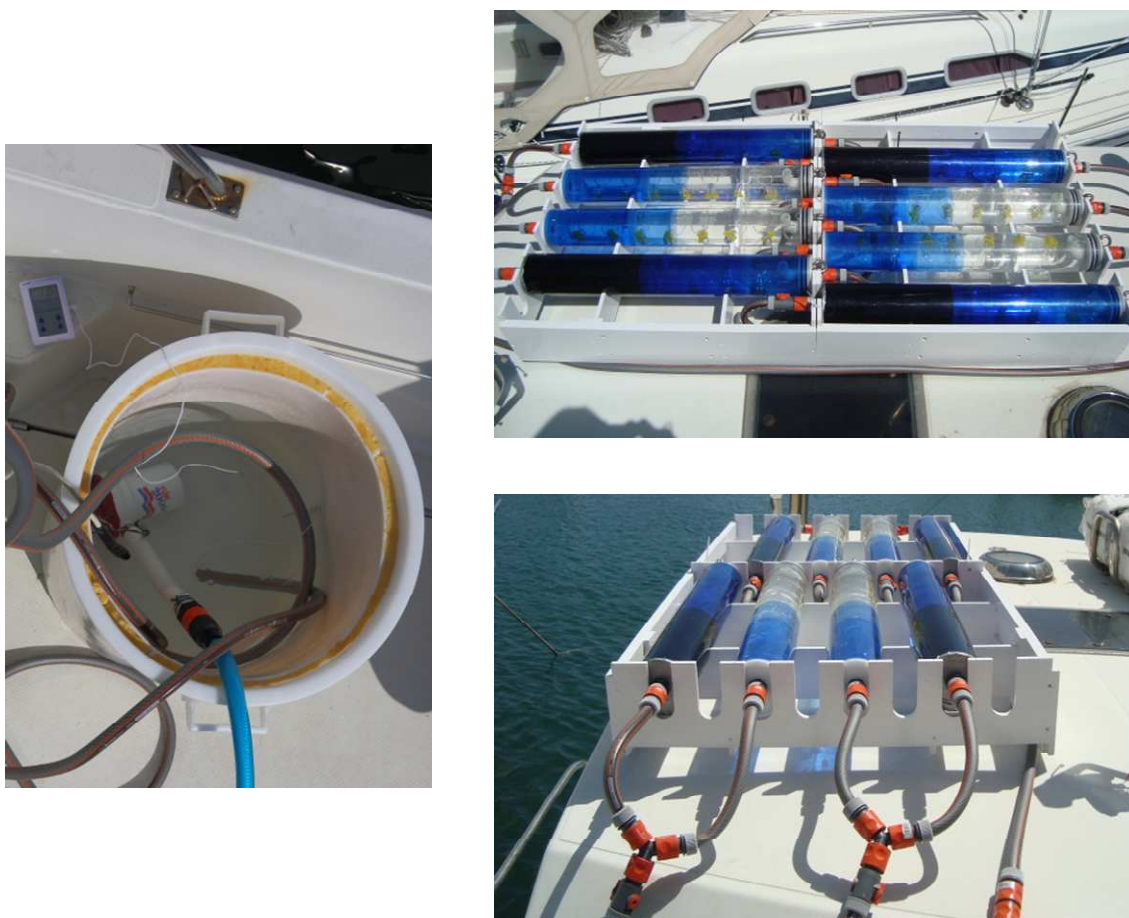


Figura 2.11. Sistema d'incubació per realitzar els experiments P-E que es col·locava a la coberta de l'embarcació Caribdis.

Les incubacions es van realitzar amb llum natural. La il·luminació que rebia cada botelleta d'incubació es regulava disposant una sèrie de filtres de llum neutres i blaus (G-filters[®]) al voltant de l'incubador cilíndric. Prèviament a l'inici de les incubacions, el percentatge de llum PAR respecte el total que rebia cada mostra

es va mesurar mitjançant un sensor esfèric Quantum LI-193SA. Durant el període d'incubació, amb el mateix sensor, també es va enregistrar la quantitat total de llum PAR que hi va haver en el mateix lloc d'incubació.



Figura 2.12. Mostres corresponents a PP_{COT} i PP_{COD} en vials de centelleig de 20ml sota una campana d'extracció en el moment d'alliberar el carboni inorgànic. En la fotografia inferior dreta es pot veure una part de les mostres a les que ja se'ls hi ha dispensat el líquid de centelleig. El volum de mostres que s'observa equival al generat en un únic mostreig i tenint en compte que hi manquen les mostres de PP_{COP} .

Les incubacions tenien una durada de 3h i es realitzaven cap al migdia. La incubació s'aturava afegint 3ml de formol (40%) a totes les botelletes. A continuació, s'agafava una submostra de 5ml per mesurar la Producció Primària Total (PP_{COT}). Posteriorment, en el laboratori es filtraven els 53ml restants amb un filtre GF/F per la determinació de la Producció Primària Particulada (PP_{COP}). 10ml de l'aigua filtrada s'agafaven per mesurar la Producció Primària Dissolta (PP_{COD}). Una vegada s'havien filtrat els 53ml de mostra, per extreure el carboni inorgànic del filtre es feien passar primer 15ml d'HCl (1%) i després 15ml d'aigua MilliQ. Amb la mateixa finalitat, les mostres de PP_{COD} i PP_{COT} s'acidificaven amb 0.1ml d'HCl (0.5N) i es deixaven destapades durant 24h en

una campana d'extracció. Els tres tipus de mostres es guardaven en vials de centelleig de 20ml (figura 2.12).

En la literatura hi ha descrits una sèrie de problemes relacionats amb la tècnica de filtració i l'absorció de PP_{COD} en els filtres GF/F. Karl et al. (1998) comenta que les taxes de producció primària particulada poden estar sobreestimades per sobre d'un 30% degut a que els filtres de fibra de vidre absorbeixen part del PP_{COD} . Morán et al. (1999) també detecten una sobreestimació de la producció primària particulada al utilitzar filtres GF/F comparat amb els filtres de membrana. Ambdós estudis conclouen que l'elecció del filtre és una qüestió del temps disponible, el cost i la precisió de les mesures i la compatibilitat per comparar-ho amb mesures de producció primària d'altres treballs.

En les incubacions P-E que s'han realitzat en aquest estudi, degut a la possible absorció de PP_{COD} en els filtres GF/F, els valors de PP_{COD} han estat subestimats. En canvi, els valors de PP_{COP} probablement també han estat subestimats perquè, en aquest cas, quan s'ha fet passar 15ml d'HCl (1%) i 15ml d'aigua MilliQ, es pot haver eliminat aquest PP_{COD} absorbit en el filtre i a més a més, degut a la pressió osmòtica de l'aigua MilliQ també es poden haver trencat algunes cèl·lules retingudes en el filtre GF/F. Per tant, també s'ha perdut part del PP_{COP} . En conseqüència, el PP_{COT} calculat com la suma del PP_{COP} i el PP_{COD} mesurats dona com a resultat un $17.0 \pm 10.2\%$ més baix que el valor de PP_{COT} mesurat directament. Així doncs, amb aquest procediment s'ha perdut de promig un 17% del carboni fixat.

Mostra	Càlcul	Observacions
PP_{COT} mesurat	-	valor real
PP_{COP} mesurat	-	valor subestimat
PP_{COD} mesurat	-	valor subestimat
PP_{COT} calculat	$PP_{COT} \text{ calculat} = PP_{COP} \text{ mesurat} + PP_{COD} \text{ mesurat}$	17% menys que PP_{COT} mesurat
PP_{COP} calculat	$PP_{COP} \text{ calculat} = PP_{COT} \text{ mesurat} - PP_{COD} \text{ mesurat}$	valor sobreestimat
PP_{COD} calculat	$PP_{COD} \text{ calculat} = PP_{COT} \text{ mesurat} - PP_{COP} \text{ mesurat}$	valor sobreestimat
PP_{COP} promig	$PP_{COP} \text{ promig} = \text{Promig} (PP_{COP} \text{ mesurat} \text{ i } PP_{COP} \text{ calculat})$	aproximació
PP_{COD} promig	$PP_{COD} \text{ promig} = \text{Promig} (PP_{COD} \text{ mesurat} \text{ i } PP_{COD} \text{ calculat})$	aproximació

Taula 2.5. Resolució dels problemes relacionats amb les mesures de producció primària de les diferents fraccions en els experiments P-E.

Si es resta el PP_{COD} mesurat del PP_{COT} mesurat, s'obtindria un PP_{COP} calculat que estaria sobreestimat, i si es resta el PP_{COP} mesurat del PP_{COT} mesurat s'obtindria

un PP_{COD} calculat que estaria sobreestimat. Per resoldre-ho i obtenir una aproximació de les produccions fraccionades, s'ha fet el promig del PP_{COP} mesurat i el PP_{COP} calculat. El mateix s'ha fet amb el PP_{COD} (taula 2.5).

La radioactivitat de les mostres es mesurava en un comptador de centelleig de líquids Packard Tri-Carb 2100TR i les desintegracions per minut (dpm) eren calculades amb el mètode extern d'estandardització.

Per poder fer la conversió de les dades de dpm del comptador de centelleig a quantitat de carboni fixat es va mesurar el Carboni Inorgànic Dissolt (CID) de cada mostra. Aquesta anàlisi es va realitzar en un aparell Shimadzu TOC-5000. El sistema era estandarditzat cada dia amb hidrogen potassi ftalat. La concentració de CID es determinava restant l'àrea del blanc de l'instrument del promig de l'àrea del pic de 8 de 10 alíquotes. Aquest resultat es dividia pel pendent de la recta estàndard. La precisió de l'anàlisi era comprovada diàriament amb referències de CID facilitades pel grup de recerca Oceanic Carbon Dioxide Quality Control (Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography, University of California). El valor promig del CID mesurat en tots els mostrejors va ser de $26\,730 \pm 680 \text{ mgC m}^{-3}$ ($n = 26$).

Els resultats de les fraccions PP_{COT} , PP_{COP} i PP_{COD} de cada experiment P-E s'ajustaven a una versió modificada del model exponencial continu de Platt et al. (1980). Per aquest propòsit es va utilitzar la regressió no lineal pel mètode dels mínims quadrats:

$$P^B = Ff^B + P_s^B [1 - \exp(-\alpha I/P_s^B)] [\exp(-\beta I/P_s^B)]$$

on P^B ($\text{mgC mgCl-a}^{-1} \text{ h}^{-1}$) és la taxa d'incorporació de carboni normalitzada per la Cl-a; Ff^B ($\text{mgC mgCl-a}^{-1} \text{ h}^{-1}$) és la taxa de fixació de carboni a les fosques la qual es restringeix als valors experimentals; P_s^B ($\text{mgC mgCl-a}^{-1} \text{ h}^{-1}$) és la taxa màxima d'incorporació de carboni sense tenir en compte la fotoinhibició i normalitzada per la Cl-a; α [$\text{mgC mgCl-a}^{-1} \text{ h}^{-1} (\mu\text{mol fotons m}^{-2} \text{ s}^{-1})^{-1}$] és el pendent inicial de la corba P-E; I és la irradiància ($\mu\text{mol fotons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) i β [$\text{mgC mgCl-a}^{-1} \text{ h}^{-1} (\mu\text{mol fotons m}^{-2} \text{ s}^{-1})^{-1}$] és el paràmetre de la fotoinhibició. La fotoinhibició va estar present en tots els experiments.

La diferència del model que s'ha aplicat en aquest treball és el paràmetre Ff^B . Aquest correspon als productes fotosintètics acumulats en les cèl·lules en els moments previs a la realització dels experiments P-E (Annex I).

El promig de la variabilitat explicada pels 78 models ajustats (26 experiments P-E i 3 corbes P-E per experiment) va ser de $91.0 \pm 6.5\%$.

2.3.8.1. Mesures de irradiància.

A cada estació, el perfil vertical de la llum fotosintèticament activa (PAR) de la columna d'aigua es mesurava amb un sensor esfèric Licor LI-193SA unit al CTD.

La irradiància global superficial (E_0) del dia de mostreig era subministrada des de l'estació meteorològica costanera de Badalona que forma part de la Xarxa d'Instrumentos Oceanogràfics i Meteorològics (XIOM) de la Generalitat de Catalunya. Aquesta estació meteorològica està situada a uns 6km de la zona de mostreig (figura 2.1). Per cada dia de mostreig es disposa de les dades del promig de la irradiància total superficial de cada deu minuts.

Aquestes dades es van convertir en irradiància PAR amb la proporció calculada per Blackburn & Proctor (1983) de 0.47.

Per obtenir els perfils verticals diaris de PAR de les estacions mostrejades durant cada campanya, es van modelitzar els perfils verticals de PAR mesurats amb el CTD amb les dades de fluorescència de la Cl-a, terbolesa i transmitància. Es va seguir la llei de Bouguer (Campbell 1977) utilitzant el següent model de regressió múltiple:

$$I_z = I_{z-1} \cdot e^{-(k + k_1 \text{Fluoa} + k_2 \text{Terb} + k_3 \text{Transm})}$$

on I_z és la llum PAR, en $\mu\text{mol de fotons m}^{-2} \text{s}^{-1}$, a la profunditat z , en m; I_{z-1} és la llum PAR, en $\mu\text{mol de fotons m}^{-2} \text{s}^{-1}$, a la profunditat $z-1$; k_1 , k_2 i k_3 són constants; *Fluoa* és la fluorescència de la Cl-a, en Unitats de Fluorescència (UF); *Terb* és la terbolesa, en UTF i *Trans* és la transmitància, en %.

A continuació es va aplicar aquest model a les dades registrades cada deu minuts de la PAR superficial. Finalment, es van eliminar les dades dels períodes del dia en que la llum solar incident en la superfície no penetra en la columna d'aigua degut a l'efecte de la llei de refracció del medi.

2.3.8.2. Producció primària integrada.

Els paràmetres dels models P-E (Ff^B , P_s^B , α and β) juntament amb els perfils de Cl-a i els perfils de PAR modelitzats per cada 10minuts s'han utilitzat per estimar

la producció primària diària integrada. Els diferents paràmetres dels models P-E de les mostres s'han aplicat a les capes d'aigua corresponents. El límit entre les diferents capes s'ha fet de manera subjectiva observant el perfil i determinant la profunditat on es produïa el màxim gradient en el perfil de fluorescència de la Cl-a. En la figura 2.13 es mostren dos exemples del resultat dels càlculs realitzats per obtenir la producció primària integrada diària.

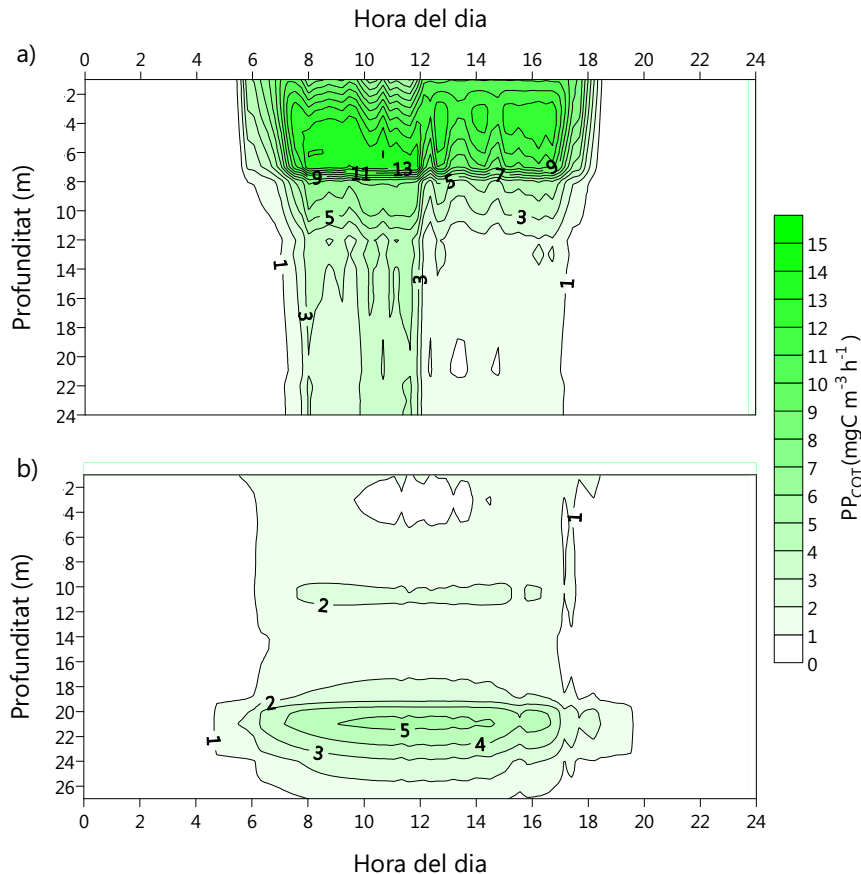


Figura 2.13. Representació de la producció primària total de la columna d'aigua durant el dia de mostreig en les estacions (a) a.130410 i (b) b.130709 extreta a partir de les dades de PAR, dels paràmetres fotosintètics i del perfil de clorofil·la a corresponents.

De les estacions mostrejades en les campanyes del 6 d'agost del 2009 i del 23 de març del 2010, només es tenen els paràmetres fotosintètics de la capa d'aigua del màxim de Cl-a. Per obtenir la producció primària integrada d'aquestes estacions es van utilitzar els paràmetres fotosintètics de la capa superficial de l'estació e.300809 i els paràmetres fotosintètics de l'estació e.260310, respectivament. Es van escollir aquestes estacions perquè tenien perfils semblants de CTD i estaven pròximes en el temps.

En els càlculs de producció primària no es va realitzar cap correcció per la respiració durant la nit.

2.4. Tractament de les dades.

Les dades procedents dels dos CTDs es van promitjar per cada metre. Amb les dades de Temperatura, Conductivitat i Pressió i mitjançant el programari SBE Data Processing v.7.17 (Sea-Bird Electronics, Inc.) es van obtenir les dades de salinitat i de densitat corresponents. Aquest càlcul està basat en les equacions de l'estat de l'aigua EOS-80 (Unesco 1981).

A partir de les dades dels perfils de densitat de CTD es va calcular l'Índex d'Estabilitat (IE, $\sigma_t m^{-1}$)

$$IE = \frac{d\sigma_t}{dz}$$

on $d\sigma_t$ es la diferència de densitat entre la superfície i el fons de l'estació, en σ_t ; i dz és la profunditat de l'estació, en m (Morán and Estrada 2005).

També es va calcular la freqüència Brunt-Väisälä (N^2 , en s^{-2}):

$$N^2 = -\frac{g}{\rho} \frac{d\rho}{dz}$$

on g és la gravetat, $9.8ms^{-2}$; ρ és la densitat, en kgm^{-3} , a la profunditat z , en m; $d\rho$ és la diferència de densitat entre la profunditat $z+1$ i $z-1$, en kgm^{-3} ; i dz és la diferència de profunditat entre $z+1$ i $z-1$, en m.

Quan es disposava de mesures de corrents procedents del Doppler també es va calcular el número de Richardson (Ri):

$$Ri = \frac{N^2}{(du/dz)^2}$$

on N^2 és la freqüència Brunt-Väisälä calculada de la manera explicada en el paràgraf anterior, en s^{-2} , a la profunditat z , en m; du és la diferència de la velocitat de la corrent entre la profunditat $z+1$ i $z-1$, en ms^{-1} ; i dz és la diferència de profunditat entre $z+1$ i $z-1$, en m.

El tractament estadístic i els càlculs matemàtics s'han realitzat utilitzant el programari lliure R v.2.10.0 (The R Foundation for Statistical Computing) i l'editor Tinn-R v.2.3.4.0 (GPL, General Public License). Únicament en el cas de

L'Anàlisi Canònica de Correspondències (ACC) s'ha utilitzat el programa Canoco per Windows v.4.5 (Biometris-Plant Research International).

El Coeficient de Variació (C.V., %) s'ha calculat segons la següent equació:

$$C.V. (\%) = 100 \times \frac{\sigma}{m}$$

sent σ la desviació estàndard i m la mitjana de la variable en qüestió.

Si no s'indica el contrari, les regressions lineals s'han calculat utilitzant el model normal (model I). En les anàlisis especificades s'ha utilitzat el model II de regressió lineal, calculat a través del mètode de l'eix principal (Major Axis, MA). La diferència entre aquests dos models és que el model I considera que només la variable explicatòria presenta error i per calcular la línia de regressió es minimitza la suma dels quadrats de les desviacions verticals. En canvi, en el model II es considera que tant la variable resposta com la variable explicatòria presenten error i per calcular la línia de regressió es minimitza la suma dels quadrats de les distàncies Euclidianes (Legendre and Legendre 1998; figura 2.14).

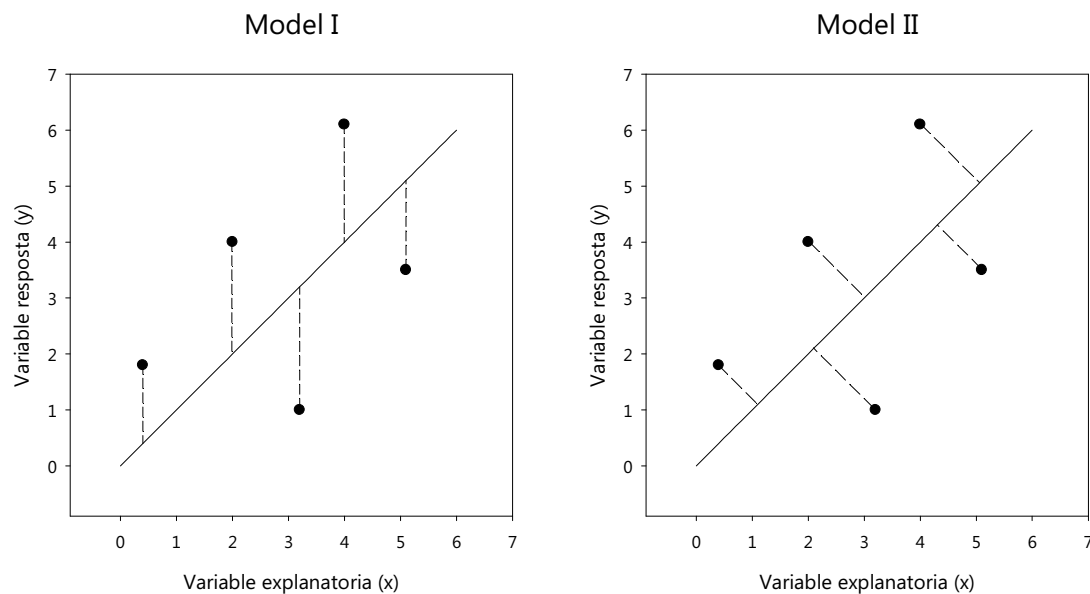


Figura 2.14. Representació dels errors en les variables resposta i explicatòria segons el Model I de regressió lineal i el Model II de regressió lineal (Legendre and Legendre 1998).

El model II presenta certes restriccions. Es recomanable utilitzar-lo quan les dues variables presenten les mateixes unitats de mesura o són adimensionals i, a més

a més, pot ser assumit raonablement que l'error de les variables és aproximadament igual (Legendre and Legendre 1998).

L'Anàlisi de Components Principals (ACP) s'ha realitzat sobre la matriu de correlacions, un cop s'han estandarditzat les variables. Alhora de realitzar la representació gràfica, les variables s'han representat com fletxes. D'aquesta manera, les projeccions sobre els eixos són les correlacions de les variables amb els components principals. Les mostres presenten les noves puntuacions en els components principals extrets de l'anàlisi. Quan en el gràfic es presenten tant les variables com les mostres, les escales dels eixos esquerra i inferior corresponen a les correlacions de les variables amb els components principals, mentre que les escales dels eixos superior i dret corresponen a les puntuacions de les mostres en els components principals (figura 4.4).

Les figures de les seccions de perfils i de producció primària diària s'han realitzat mitjançant el programa Surfer v.8.0 (Golden Software). Per la resta de figures s'ha fet servir el programa SigmaPlot v.9.01 (Systat Software, Inc.) o bé el programa R.

Capítol 3

Variabilitat de la biomassa i composició de
la comunitat de fitoplàncton

Resum.

En aquest capítol s'ha estudiat la biomassa i la comunitat fitoplanctònica de les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL). S'han descrit en el context del cicle anual de l'ecosistema, s'ha estudiat quines característiques costaneres les influeixen i s'han comparat amb el bloom primaveral i amb els Màxims Profunds de Clorofil·la (MPC). Per dur-ho a terme s'han analitzat les dades de clorofil·la a total i fraccionada, les abundàncies de la comunitat de fitoplàncton a nivell d'espècie i a nivell de grups funcionals i també s'han utilitzat variables físico-químiques.

Els cicles anuals de la clorofil·la a i de la comunitat de fitoplàncton de l'ecosistema estudiat presenten diferències amb l'ecosistema de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani. Aquestes diferències venen determinades per les característiques costaneres de la zona d'estudi, que són: els episodis de pluja acompanyats d'escorrentia superficial, la resuspensió de sediments i partícules orgàniques i l'abocament d'aigües residuals a través de l'emissari submarí.

Durant l'època d'estratificació de la columna d'aigua, la resuspensió de sediments, juntament amb l'abocament de les aigües residuals, contribueixen a enriquir les capes d'aigua situades a la termoclina, generant l'aparició de les HCNBL. Aquestes capes presenten una estructura complexa tant a nivell vertical com horitzontal.

En les HCNBL, comparat amb la resta de la columna d'aigua i amb la resta del cicle anual, hi predomina una xarxa tròfica clàssica, amb fitoplàncton de mida més gran. La composició específica d'aquestes estructures generalment està dominada per les diatomees, però també hi tenen cabuda coccolitoforals, piceoeucariotes i bacteris.

L'estudi dels grups funcionals de fitoplàncton a través de l'Anàlisi de Components Principals ha mostrat una organització i successió d'aquests grups com en el conegut Mandala de Margalef, amb l'afegit de la incorporació dels grups de picoplàncton (*Synechococcus*, *Prochlorococcus* i bacteris) en el diagrama. Aquesta anàlisi ha permès utilitzar els grups funcionals de fitoplàncton com a indicadors biològics i esbrinar característiques de nutrients i turbulència del medi d'una forma sintetitzada. En aquest sentit, les HCNBL s'han caracteritzat per haver presentat uns nivells de turbulència i nutrients elevats.

3.1. Introducció.

L'estudi de la biomassa fitoplanctònica és molt important alhora que interessant des de diferents punts de vista. Una de les finalitats de l'estudi qualitatiu del plàncton és deduir de la seva composició específica, les característiques ecològiques i la procedència de les masses d'aigua on s'ha trobat. En altres paraules, es poden utilitzar les espècies com indicadors biològics capaços de proporcionar dades complementaries a les aconseguides a través de mètodes hidrogràfics (Margalef 1961; Margalef 1978).

La presència i/o dominància d'unes o altres espècies o grups d'espècies tindrà influències diferents, ja sigui a altres nivells tròfics del mateix ecosistema, com fins i tot en els cicles biogeoquímics a gran escala (D'ovidio et al. 2010; Litchman et al. 2007). Per exemple, les diatomees exporten eficientment carboni al fons dels oceans, els coccolitoforals redueixen l'alcalinitat de l'aigua a través de la formació de les plaques de carbonat de calci que formen el seu cos i els *Phaeocystis* produeixen sulfur de dimetil, que actua com a nucli condensador dels núvols i pot alterar el balanç de calor en la superfície dels oceans (Kudela 2010).

La distribució de mides de la comunitat de fitoplàncton i les espècies presents també determina el tipus de xarxa tròfica existent en el medi. Canvis de la dominància de pico a microfitoplàncton, i per tant de la xarxa tròfica microbiana a la xarxa tròfica clàssica (Thingstad and Sakshaug 1990), té implicacions importants en el flux de carboni i matèria orgànica en l'ecosistema. Depenent de les diferents combinacions de producció i biomassa del fitoplàncton petit i gran, les vies dominants del carboni estaran representades pel reciclatge *in situ*, transferència a nivells tròfics més elevats o sedimentació de la matèria orgànica (Marañón et al. 2001).

La biomassa fitoplanctònica en el Nord-Oest del Mediterrani ha estat extensament estudiada durant les últimes dècades. Però molts d'aquests estudis s'han centrat en les aigües més oceàniques i les seves estructures productives característiques com són el bloom primaveral, el Màxim Profund de Clorofil·la (MPC), els fronts o les zones de convergència (Delgado et al. 1992; Estrada 1985a; Estrada and Salat 1989; Estrada et al. 1999; Margalef and Ballester 1967; Margalef and Castellví 1967; Marty et al. 2002; Marty et al. 2008; Morán and Estrada 2005).

Però en les zones costaneres aquests estudis són més limitats. No en quant a quantitat, ja que la llista és força llarga (Arin 2002; Arin et al. 2005; Charles et al. 2005, entre d'altres; Estrada 1980; Gomez and Gorsky 2003; Mura et al. 1996; Palau 1996 i referències citades), però si en quan a semblança entre ells. Això és degut a que al llarg d'un tram de costa relativament curt hi ha una variabilitat d'ecosistemes molt gran i dominats per diferents factors. No és el mateix un estudi realitzat a la badia de Blanes, on hi ha la influència intermitent de les aportacions d'aigua dolça del riu Tordera i la pressió humana presenta el seu màxim a l'estiu (Guadayol et al. 2009; Mura et al. 1996); que un estudi realitzat al Delta de l'Ebre, amb la influència importantíssima de la desembocadura del riu Ebre i amb uns vents de Mestral que poden superar fàcilment els 100kmh^{-1} (Bolaños et al. 2009; Herrera and Margalef 1963). Fins i tot, degut a les irregularitats del clima Mediterrani, amb episodis de tempestes i pluja forts, els cicles estacionals poden variar molt al llarg dels anys en una mateixa localitat (Cebrián et al. 1996; Cebrián and Valiela 1999).

La zona d'estudi d'aquest treball, les aigües costaneres del litoral de llevant de Barcelona, presenta les seves peculiaritats. Les principals influències que caracteritzen aquesta àrea són la pressió humana constant i elevada durant tot l'any (Flo et al. 2011; Romero 2010) que es manifesta clarament amb l'abocament crònic d'aigües residuals a través de l'emissari submarí; la desembocadura del riu Besòs i la presència d'un sediments relativament superficial que afectarà la columna d'aigua. Aquest conjunt de fenòmens ja s'ha vist que pot influenciar la comunitat de fitoplàncton (Cebrián and Valiela 1999; Guadayol et al. 2009) però no s'ha estudiat en l'ecosistema litoral barceloní.

Únicament hi ha dos treballs realitzats en la mateixa zona d'estudi en relació a la biomassa i comunitat de fitoplàncton (Arin et al. 2005; Estrada 1980). En ambdós casos s'estudia la biomassa fitoplanctònica al llarg d'un temps determinat i en unes estacions fixades. Però cap dels dos estudis es centra directament en la influència de l'emissari submarí, ni en la resuspensió de sediments; i tampoc tenen en compte l'estructura de mides ni la fracció del picoplàncton, que és determinant en el processament de la matèria orgànica alliberada a l'ecosistema.

En l'estudi que es presenta a continuació s'ha realitzat un anàlisi de l'evolució de la biomassa, estructura de mides i composició fitoplanctònica de la zona costanera de Barcelona, posant èmfasis en les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL).

3.2. Resultats.

3.2.1. Clorofil·la a.

En la taula 3.1 hi ha un resum de les dades de clorofil·la a (Cl-a) de les campanyes realitzades en aquest estudi. Tant els valors màxims com els mínims es van donar durant el període d'estiu. En les campanyes PUDEM el màxim es va mesurar en la mostra de fons II.280709.38 i el mínim en la mostra de superfície II.220808.01. En les campanyes EMI el màxim es va mesurar en la mostra a.060809.21 i el mínim en la mostra j.070607.10.

Clorofil·la a (mg m⁻³)	Total	Pudem	EMI estiu	EMI hivern - primavera
Promig ± D.E.	0.93 ± 0.84	0.95 ± 0.87	0.80 ± 0.76	1.27 ± 0.59
C.V. %	90.4	91.7	96.0	46.3
Màxim	6.94	6.94	3.57	2.16
Mínim	0.05	0.08	0.05	0.34

Taula 3.1. Resum de les concentracions de clorofil·la a de les diferents campanyes (D.E.: desviació estàndard, C.V.: coeficient de variació (%)).

En la figura 3.1 hi ha representada la sèrie temporal de la Cl-a. Entre mitjans d'hivern i principis de primavera, coincidint amb l'inici de l'estabilització de la columna d'aigua, es va detectar el bloom primaveral, amb un augment notable de la concentració de Cl-a.

Aquesta evolució es pot observar molt bé en els diagrames de dispersió de la densitat respecte la concentració de Cl-a dels perfils de CTD realitzats durant aquests períodes (figura 3.2). En els tres hiverns estudiats, al començament la columna d'aigua està molt ben barrejada, representat amb tots els punts dels perfils de CTD concentrats en una àrea petita del gràfic. A mesura que avança l'hivern i es va estratificant la columna d'aigua, que queda representat mitjançant la dispersió dels punts en l'eix horitzontal de la densitat, és quan la concentració de Cl-a augmenta.

Tant en l'hivern del 2009 com en el del 2010 aquesta evolució sembla que va succeir d'una manera continua, però en l'hivern del 2008 va ser diferent. Tot i que en la campanya realitzada al febrer la columna d'aigua ja es va començar a estratificar i la Cl-a ja va experimentar un increment en la seva concentració, en la campanya del març s'observa com tots els punts tornen a concentrar-se en un rang petit de densitats. Això va ser degut a que una setmana abans del mostreig hi va haver un episodi de dos dies de vents molt forts amb ratxes màximes que

van arribar als 21.4 i 19.7 ms^{-1} (Meteocat 2012). Això va provocar que la columna d'aigua es barregés de nou i segurament va frenar el bloom primaveral que probablement ja s'havia iniciat. D'aquesta manera, en el 2008 el creixement de fitoplàncton aparentment es va produir d'una forma més esglaonada.

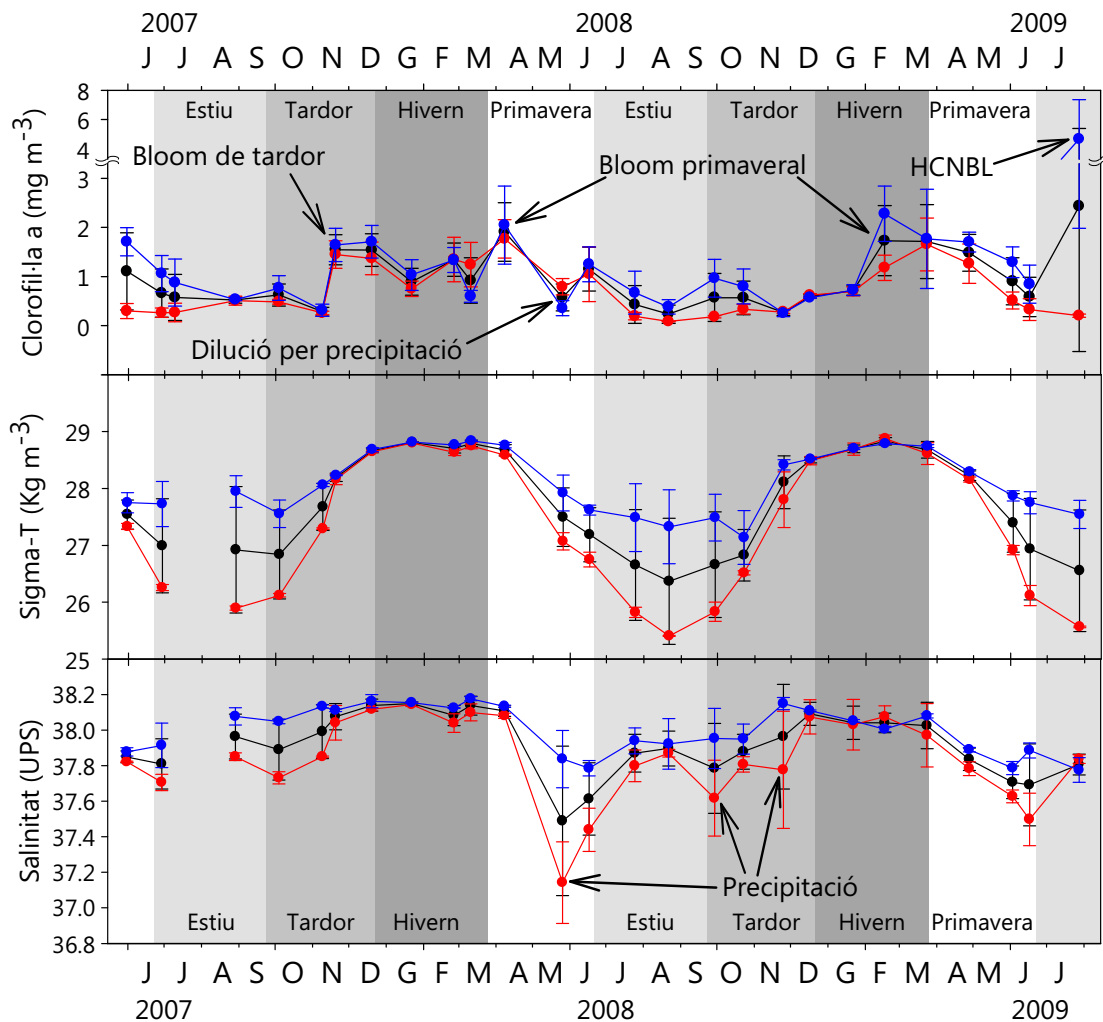


Figura 3.1. Sèrie temporal de la concentració de clorofil·la a, la densitat (Sigma-T) i la salinitat. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons (de 30 i 40m). Les barres mostren la desviació estàndard.

Si s'analitzen els diagrames de dispersió de temperatura i salinitat respecte la concentració de Cl-a dels diferents hiverns, també es pot observar que hi ha diferències entre ells (figura 3.2). En l'hivern del 2008, que és el que es van assolir els nivells de Cl-a més elevats, l'amplitud del rang de temperatura i de salinitat és baix al llarg de tot el període.

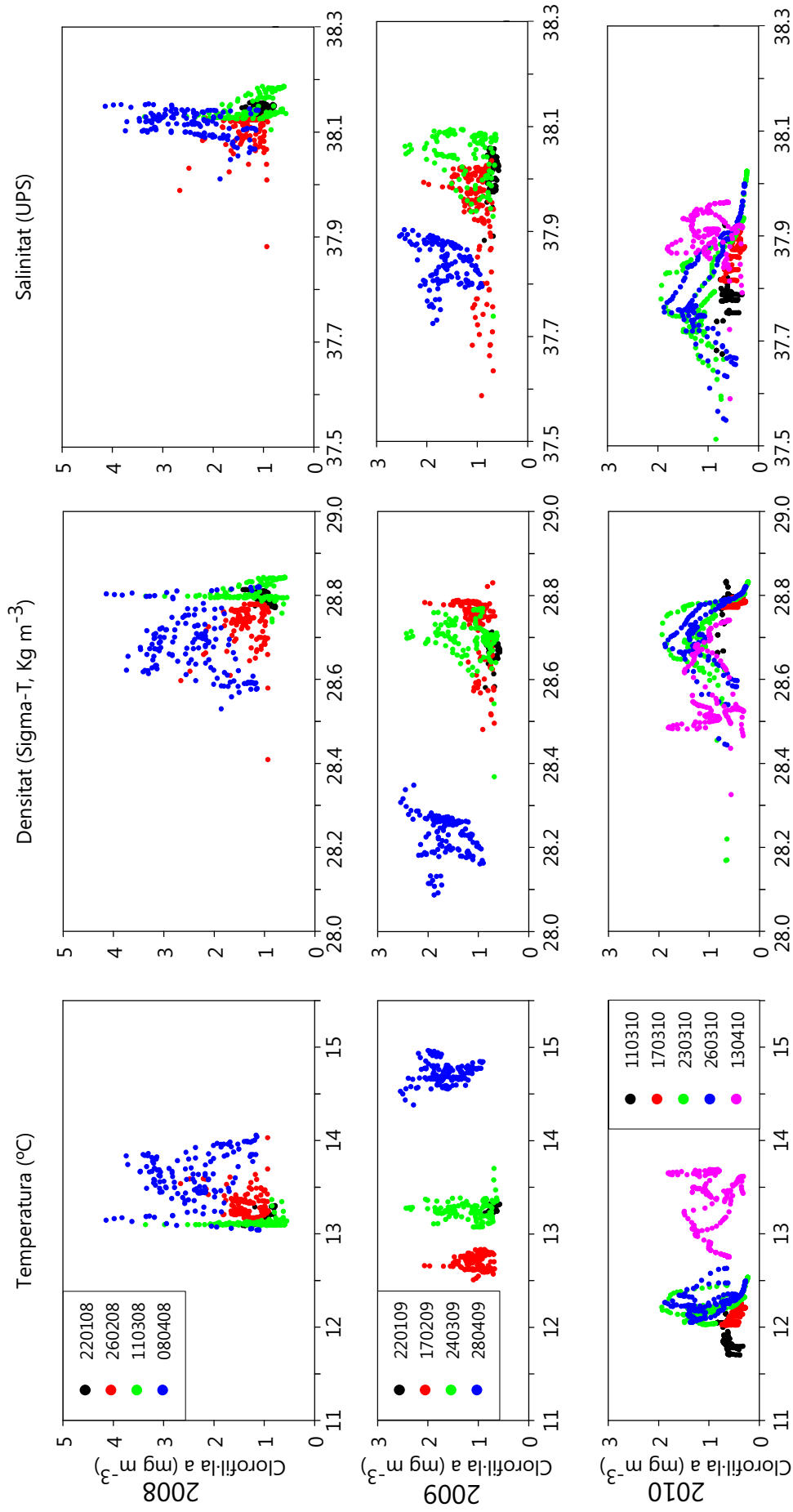


Figura 3.2. Diagrames de dispersió de la temperatura, densitat i salinitat respecte la clorofil·la a de les campanyes d'hivern i principis de primavera del 2008, 2009 i 2010.

En canvi, en el 2010 es pot observar com la salinitat i la temperatura al final de l'hivern i a principis de primavera presenten més variabilitat. Però en el 2009, tot i que en general l'hivern i la primavera presenten un rang de temperatura i salinitat ampli, la variabilitat de la temperatura entre campanyes és molt baixa. Així doncs, l'estratificació de la columna d'aigua a l'hivern del 2009 va ser determinada sobretot pel gradient de salinitat.

A finals de la tardor del 2007 hi va haver un augment brusc de la Cl-a en la columna d'aigua. Aquest augment no es va observar en el 2008.

La resta de l'any, en general els nivells de Cl-a es van mantenir més baixos i amb algunes oscil·lacions, com és el cas del mostreig realitzat a finals de maig del 2008, en que es va donar una davallada important en els nivells de Cl-a.

Hi ha un altre fenomen que va alterar aquest cicle anual. Està representat per les mostres de fons durant les campanyes d'estiu. Els valors de Cl-a d'aquestes mostres són considerablement superiors als de superfície, sobretot a l'estiu del 2007 i del 2009. Aquesta estructura de fons són les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL).

Per veure com s'organitzen les diferents variables en la columna d'aigua durant aquests mostrejors EMI d'estiu, s'ha realitzat una anàlisi de components principals. S'han utilitzat les dades de CTD de cada metre dels perfils verticals de la secció de costa a mar obert realitzats a l'inici de cada mostreig (n=1218). Les variables utilitzades han estat la sigma-T, com a mesura de la densitat; la freqüència Brunt-Väisälä (N^2 , càlcul explicat a la pàg. 52), com a mesura de l'estabilitat de la capa d'aigua; la salinitat, la terbolesa, la concentració de Cl-a i el percentatge de saturació d'oxigen.

En la figura 3.3 hi ha representat el resultat dels dos primers eixos de l'Anàlisi de Components Principals (ACP). L'eix ACP1 i l'eix ACP2 expliquen un 42.1% i un 22.9% de la variància, respectivament. L'eix ACP1 ens separa per una banda les aigües més denses, que poden anar acompanyades per una salinitat elevada i per presentar partícules en suspensió; de les aigües més superficials, generalment amb un percentatge de saturació d'oxigen més elevat. En canvi, l'eix ACP2 ens separa aquelles aigües més estables, que poden presentar força partícules en suspensió i un percentatge de saturació d'oxigen més elevat; d'aquelles aigües amb poca estabilitat.

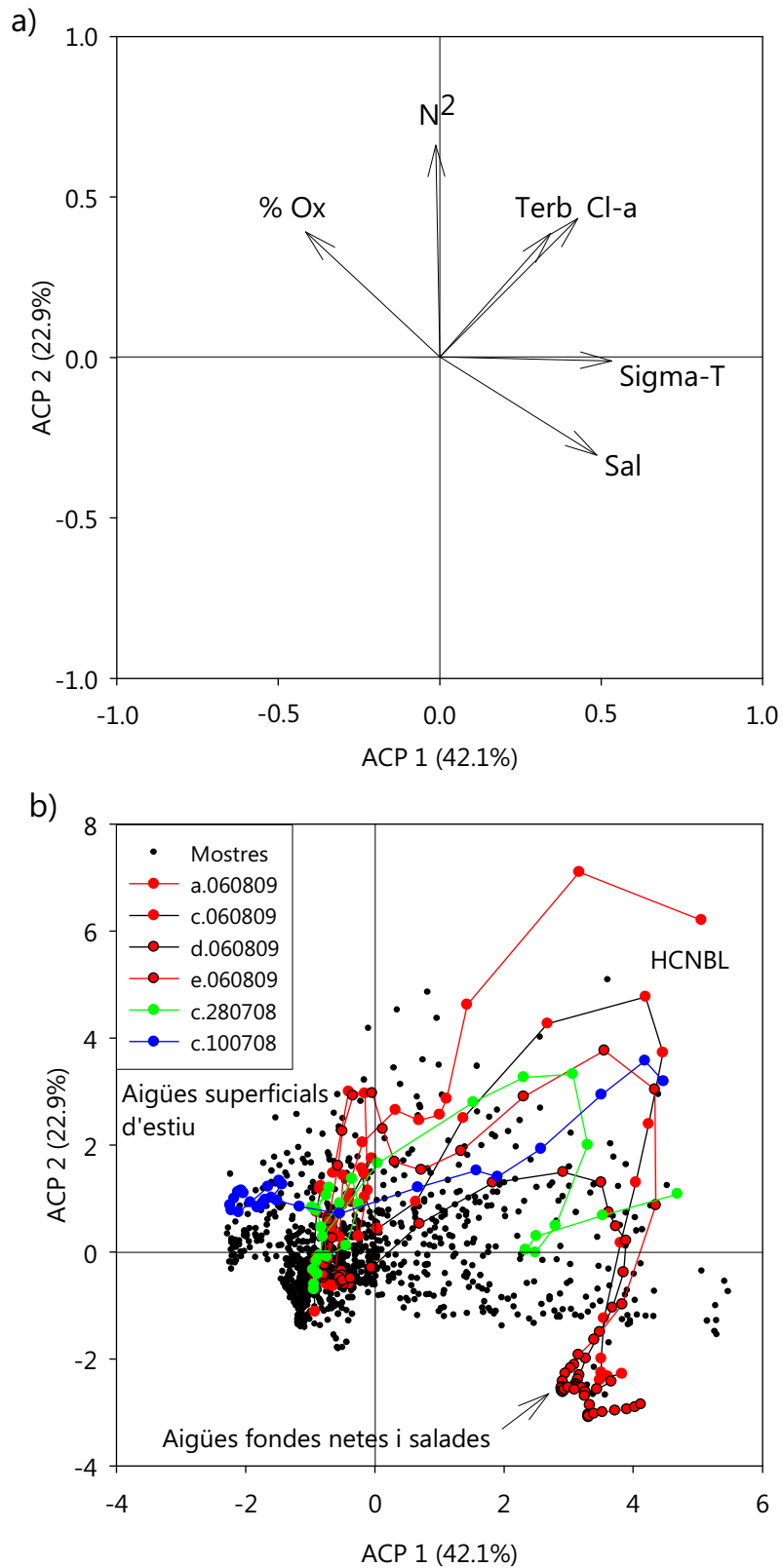


Figura 3.3. Distribució de (a) les variables i (b) les mostres en l'espai dibuixat pels eixos ACP1 i ACP2 de l'anàlisi de components principals realitzat amb les dades dels perfils de CTD de les campanyes EMI d'estiu. En cada eix, entre parèntesi hi ha el percentatge de la variabilitat explicada.

A partir d'aquest espai que dibuixen els eixos ACP 1 i ACP 2 es poden observar diferents tipus d'aigua presents en aquests mostrejos d'estiu. En la meitat esquerra hi ha les aigües superficials i amb un percentatge de saturació d'oxigen més elevat típiques d'estiu. Els valors de Cl-a en aquestes aigües acostuma a ser baix degut a la falta de nutrients. En el quadrant inferior dret es troben les aigües més denses, amb una salinitat elevada i un percentatge de saturació d'oxigen baix. Són les típiques aigües de fons de mar obert que segurament van ascendir cap a les capes més superficials i per tant, tot i que segurament eren aigües riques en nutrients, no presentaven nivells elevats de Cl-a. Aquest tipus d'aigua es troba en el fons de les estacions *c*, *d* i *e* del mostreig realitzat el 6 d'agost del 2009. El valor de salinitat assolit en aquestes mostres va arribar a superar les 38.1UPS (figura 3.4).

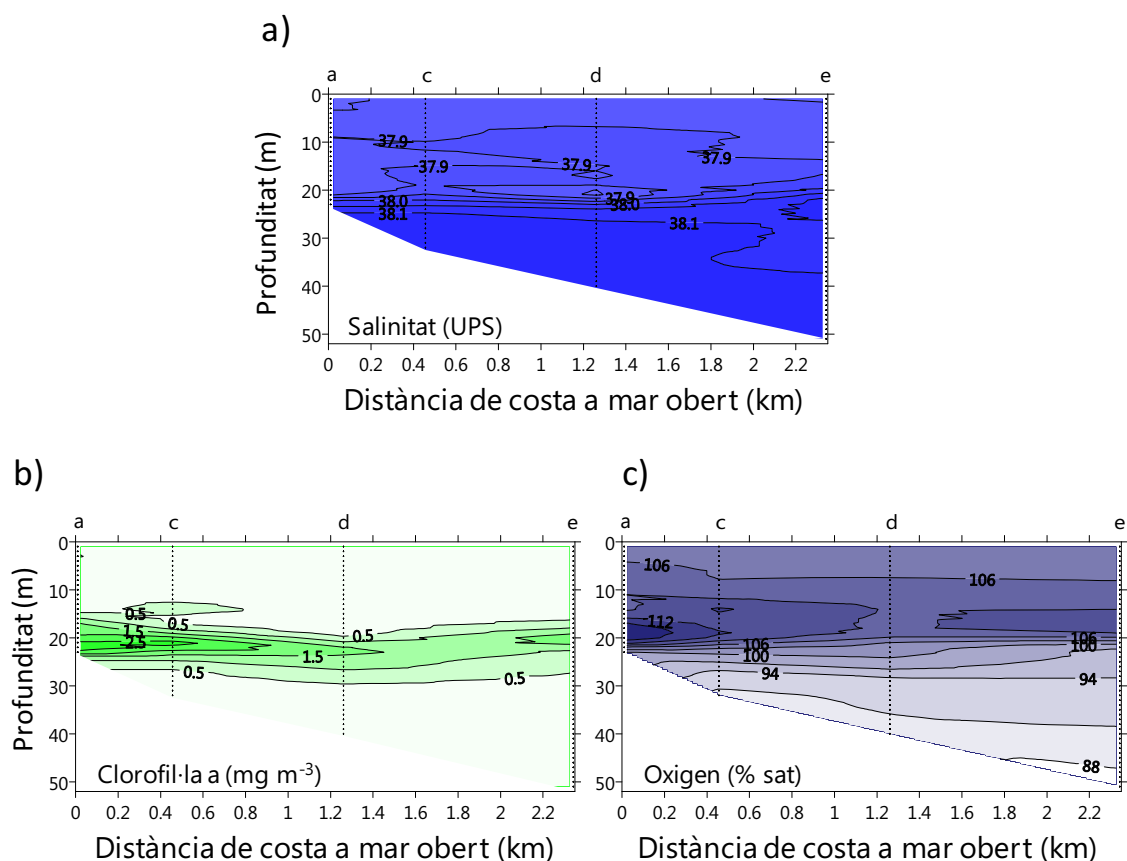


Figura 3.4. Mapes de distribució de (a) la salinitat, (b) la concentració de clorofil·la a i (c) el percentatge de saturació d'oxigen de la secció de costa a mar obert realitzada el 6 d'agost del 2009.

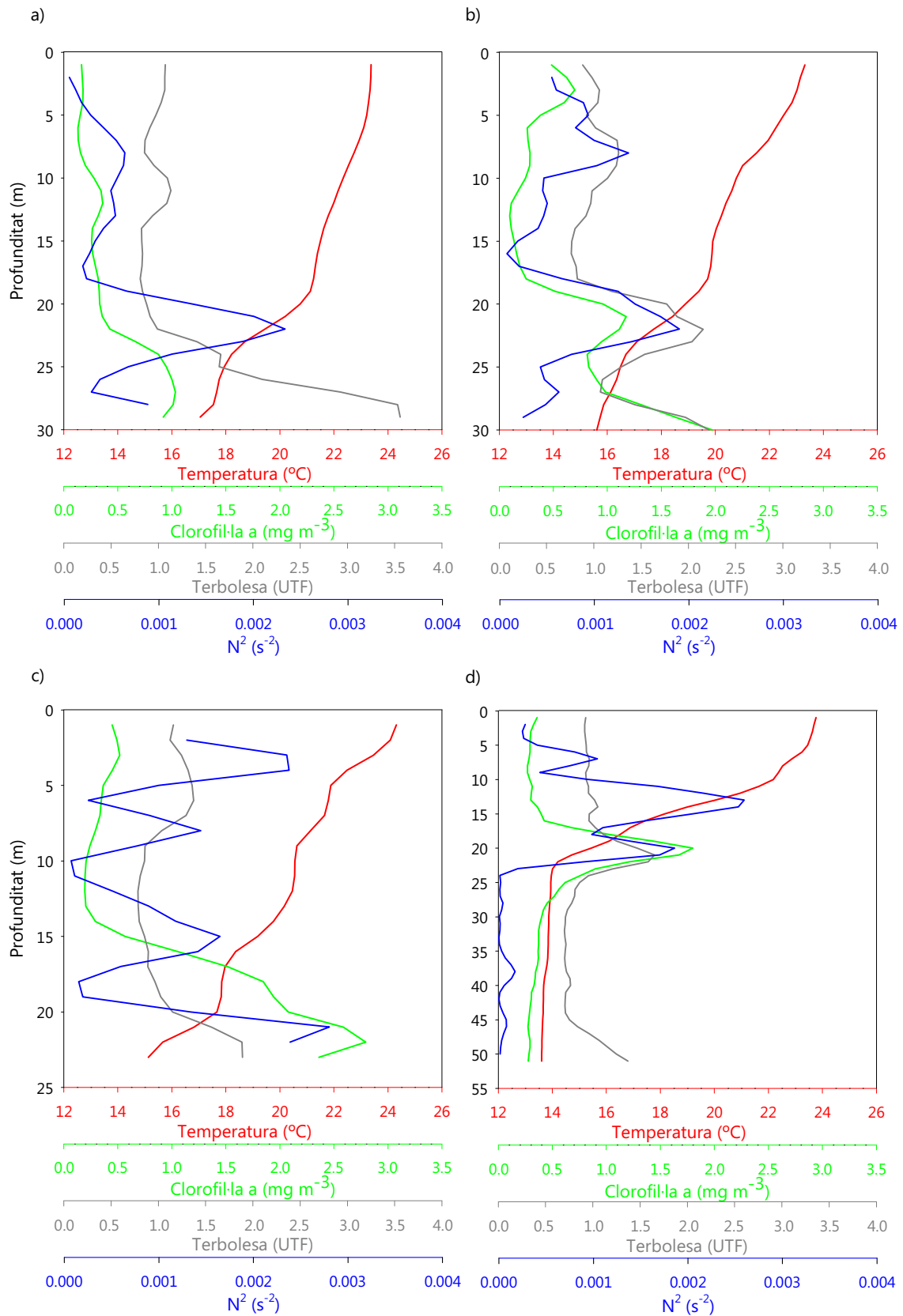


Figura 3.5. Perfils verticals de temperatura, concentració de clorofil·la a, terbolesa i freqüència de Brunt-Väisälä (N^2) de les estacions (a) c.100708, (b) c.280708, (c) a.060809 i (d) e.060809.

I per últim, en el quadrant superior dret s'hi troba un conjunt de mostres que estan allunyades de les capes d'aigua superficials i que poden presentar força terbolesa i/o Cl-a, juntament amb un màxim relatiu d'estabilitat. Aquest grup és on es troben les HCNBL. En la figura 3.3b s'observa que els perfils de CTD que presenten una estructura HCNBL tenen un màxim força pronunciat cap a valors positius dels dos eixos de l'ACP. És el cas del perfil de l'estació c de la campanya realitzada el 10 de juliol del 2008 o el 28 de juliol del 2008 o de qualsevol dels perfils realitzats en la campanya del 6 d'agost del 2009, entre altres (figura 3.5).

3.2.2. Clorofil·la a fraccionada.

En la taula 3.2 hi ha un resum de les dades de Cl-a fraccionada de les campanyes EMI. El picofitoplàncton (<5µm) va ser la fracció que va presentar el percentatge promig de concentració de Cl-a més elevat, amb un $49.0 \pm 21.7\%$. El nanofitoplàncton (5-20µm) va ser la fracció menys representada amb un promig del $18.3 \pm 10.3\%$. La fracció del microfitoplàncton (>20µm) va representar un promig del $32.7 \pm 21.5\%$ de concentració de Cl-a.

	Clorofil·la a	< 5µm		5 - 20µm		> 20µm	
		mg m ⁻³	%	mg m ⁻³	%	mg m ⁻³	%
Total	Promig ± D.E.	0.39 ± 0.27	49.0 ± 21.7	0.16 ± 0.12	18.3 ± 10.3	0.39 ± 0.51	32.7 ± 21.5
	Rang	0.06 , 1.17	11.8 , 93.6	0.01 , 0.46	2.7 , 47.6	0.00 , 2.34	0.0 , 82.5
	C.V. %	70.4	44.2	71.0	56.5	131.6	65.9
hivern	Promig ± D.E.	0.61 ± 0.32	51.7 ± 10.7	0.29 ± 0.10	26.6 ± 8.4	0.25 ± 0.15	21.7 ± 8.5
	Rang	0.22 , 1.17	30.3 , 64.4	0.16 , 0.46	15.2 , 47.6	0.10 , 0.56	9.7 , 39.9
	C.V. %	52.1	20.7	35.9	31.7	60.8	38.9
Estiu	Promig ± D.E.	0.31 ± 0.20	48.0 ± 24.6	0.12 ± 0.08	15.2 ± 9.3	0.305 ± 0.20	36.8 ± 23.5
	Rang	0.06 , 0.90	11.8 , 93.6	0.01 , 0.28	2.7 , 40.0	0.06 , 0.90	0.0 , 82.5
	C.V. %	66.4	51.2	69.5	61.1	66.4	64.0

Taula 3.2. Resum de les dades de concentració de Cl-a fraccionada de les campanyes EMI.

Les tres fraccions mesurades incrementen la seva concentració de Cl-a a mesura que el valor de la Cl-a total augmenta (figura 3.6). Però aquesta tendència general és vàlida fins que la Cl-a total arriba a 1mg m^{-3} . A partir d'aquí, en la fracció <5µm s'observa una bifurcació en el conjunt de mostres. Hi ha un subconjunt, que són tant mostres d'estiu com d'hivern, que segueix augmentant

en la mateixa proporció. L'altre subconjunt sembla que manté la quantitat de Cl-a $<5\mu\text{m}$ en un valor constant al voltant de 0.4mg m^{-3} . En aquest cas es tracta només de mostres d'estiu. En la fracció de nanofitoplàncton succeeix més o menys el mateix, però les mostres estan més disperses. En canvi, en la fracció del microfitoplàncton, el subconjunt de mostres que anteriorment es mantenia en valors constants al voltant de 0.4mg m^{-3} , presenta un pendent més pronunciat que les mostres de l'altre subconjunt.

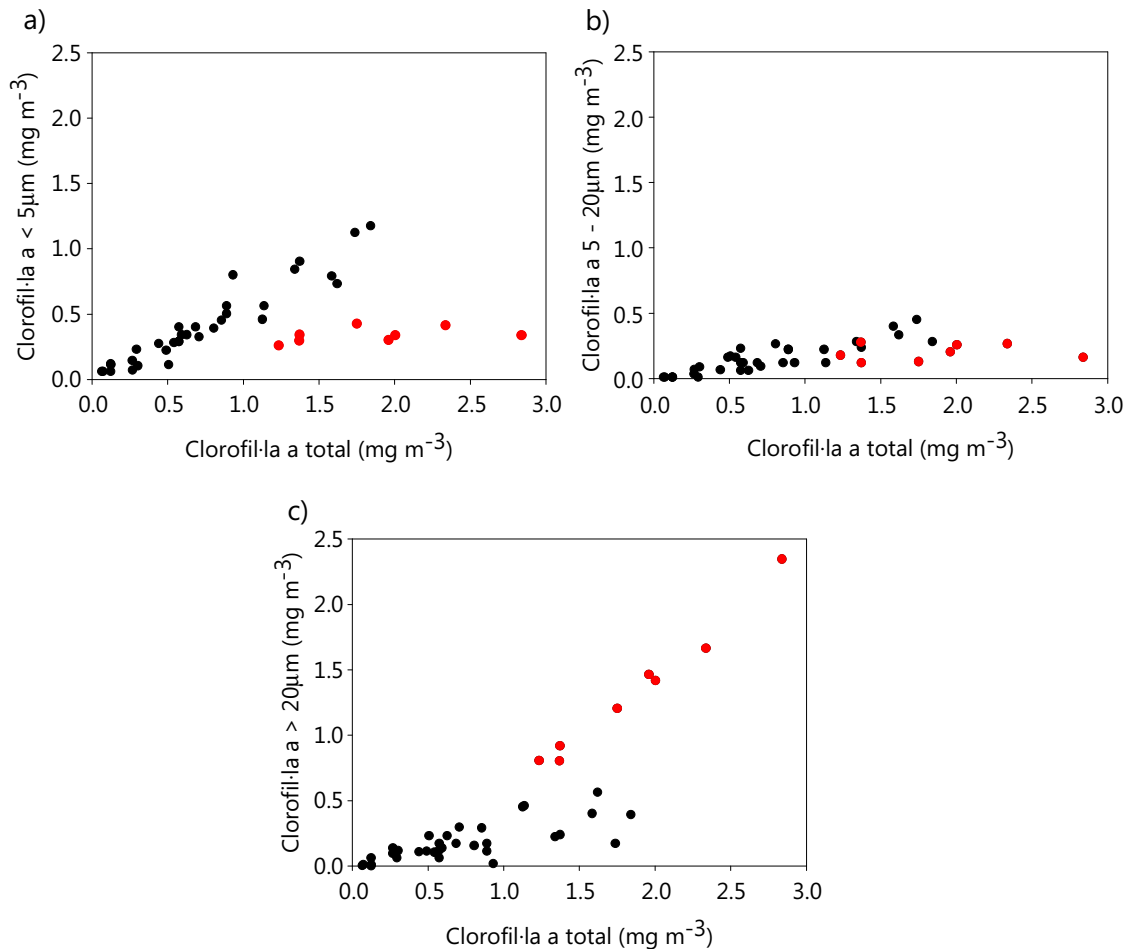


Figura 3.6. Diagrama de dispersió de la concentració de les fraccions de clorofil·la a de (a) $<5\mu\text{m}$, (b) de $5\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$ i (c) $>20\mu\text{m}$ respecte la clorofil·la a total dels mostres EMI. En vermell les mostres d'estiu que es desvien de la tendència general.

En general, quan els valors de concentració de Cl-a total són baixos predomina la fracció de picofitoplàncton. A mesura que els valors de Cl-a van augmentant, el percentatge de Cl-a corresponent al picofitoplàncton disminueix, mentre que la proporció de la fracció de microfitoplàncton augmenta. Això succeeix sobretot en les mostres d'estiu. En les d'hivern la proporció de picofitoplàncton

més aviat es manté al voltant del 21%. De fet, la majoria de mostres d'estiu, exceptuant algunes mostres tant de superfície com de fons, presenten una fracció més important de microfítol·lton que les mostres d'hivern. El nanofítol·lton no sembla tenir cap tendència clara i no presenta dominàncies tan elevades de la comunitat. Com a màxim arriba a percentatges del 40% (figura 3.7).

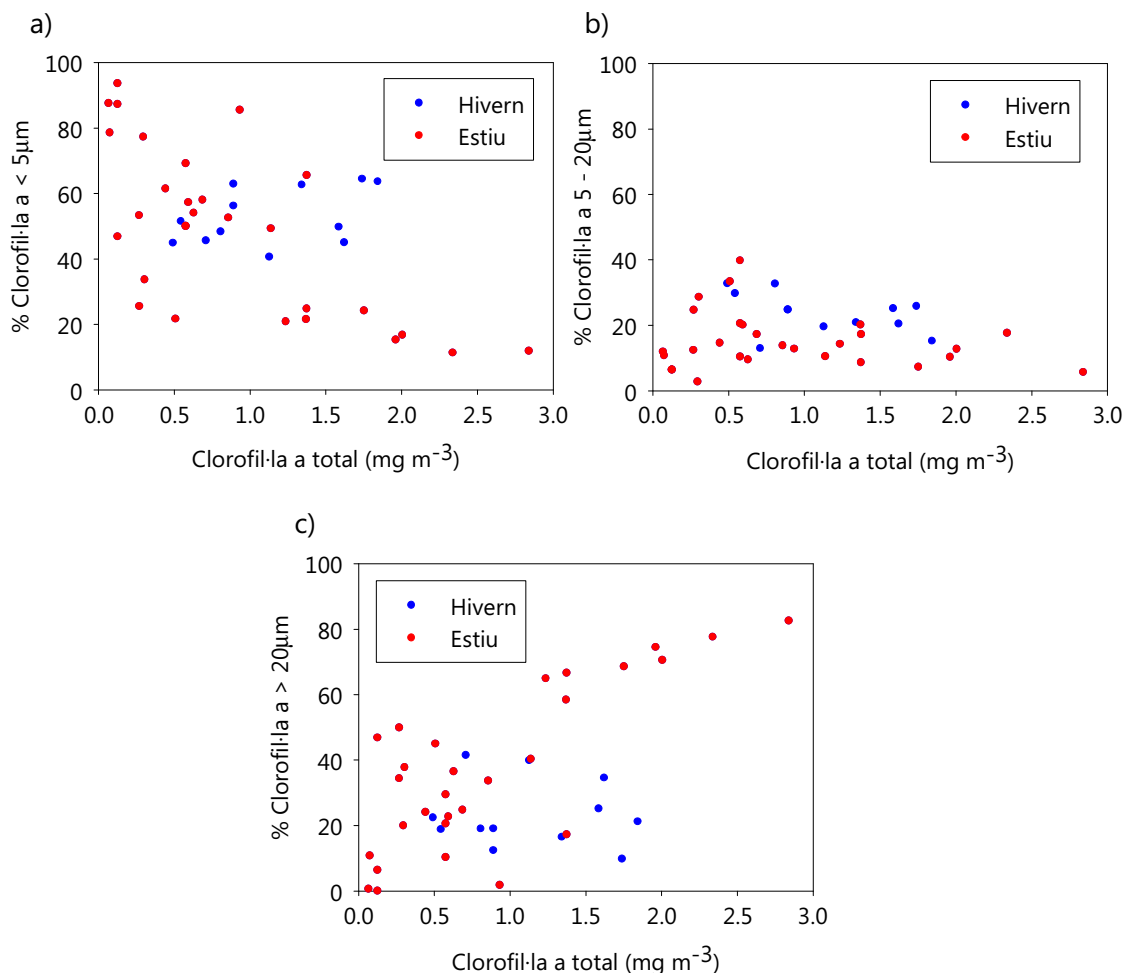


Figura 3.7. Diagrama de dispersió dels percentatges de les fraccions de clorofil·la a (a) <5 μm, (b) de 5 μm a 20μm i (c) >20μm en relació als valors de concentració de clorofil·la a total dels mostrejos EMI.

3.2.3. Grups funcionals.

Per veure com s'organitzen els diferents grups d'espècies s'ha realitzat una ACP amb els valors d'abundàncies dels recomptes de fitoplàncton i citometria de flux (n=149). S'han sumat les dades segons el grup funcional al que pertanyen les espècies o agrupacions. En el cas dels nanoflagel·lats només s'han utilitzat les

dades d'espècies o agrupacions conegudes. Així s'ha obtingut l'abundància de diatomees, dinoflagel·lats, nanoflagel·lats, coccolitoforals, picoeucariotes, *Synechococcus*, *Prochlorococcus* i bacteris. Els valors obtinguts s'han transformat logarítmicament ($y = (\log x + 1)$). En la figura 3.8 hi ha la representació gràfica del resultat d'aquesta anàlisi.

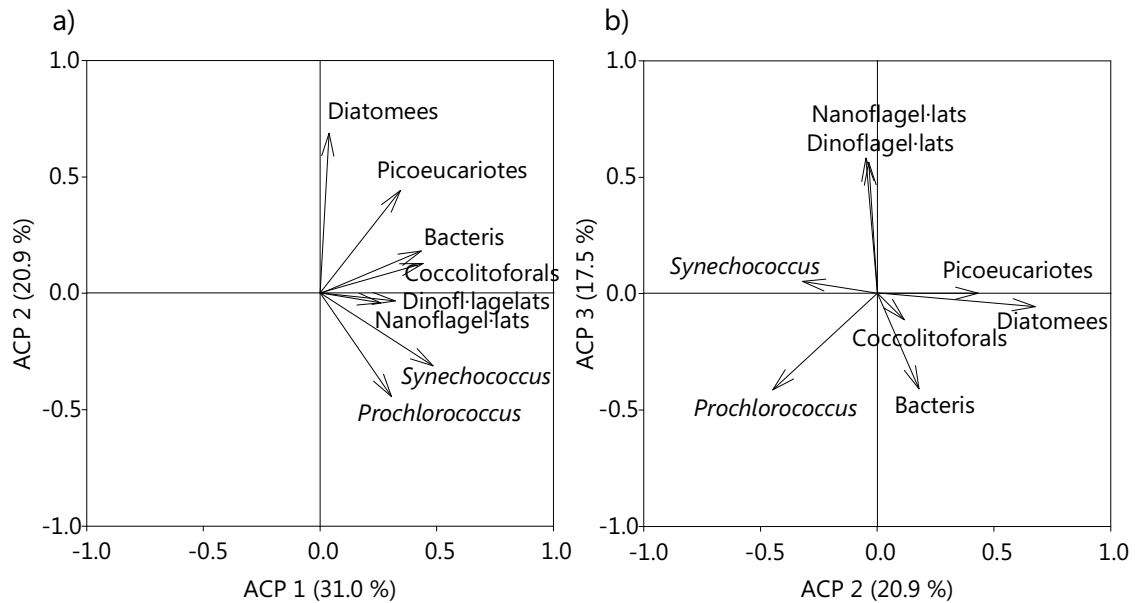


Figura 3.8. Distribució dels diferents grups de plàncton en l'espai determinat pels eixos ACP1 i ACP2 (a) i pels eixos ACP2 i ACP3 (b) de l'anàlisi de components principals. En cada eix, entre parèntesi hi ha el percentatge de la variabilitat explicada.

El primer eix (ACP1), que explica un 31.0% de la variància, determina l'abundància de fitoplàncton. Segons aquest eix, els grups que tenen més pes en el número total d'individus són els *Synechococcus*, els coccolitoforals i els bacteris.

El segon eix (ACP2), que explica un 20.9% de la variància, separa els diferents grups. En els valors més positius de l'eix hi ha les diatomees, a continuació el picofitoplàncton i els bacteris. Al voltant del valor zero, es situen en la banda positiva els coccolitoforals i en la banda negativa els dinoflagel·lats i nanoflagel·lats. En valors més negatius hi ha els *Synechococcus* i en l'extrem més negatiu hi ha els *Prochlorococcus*.

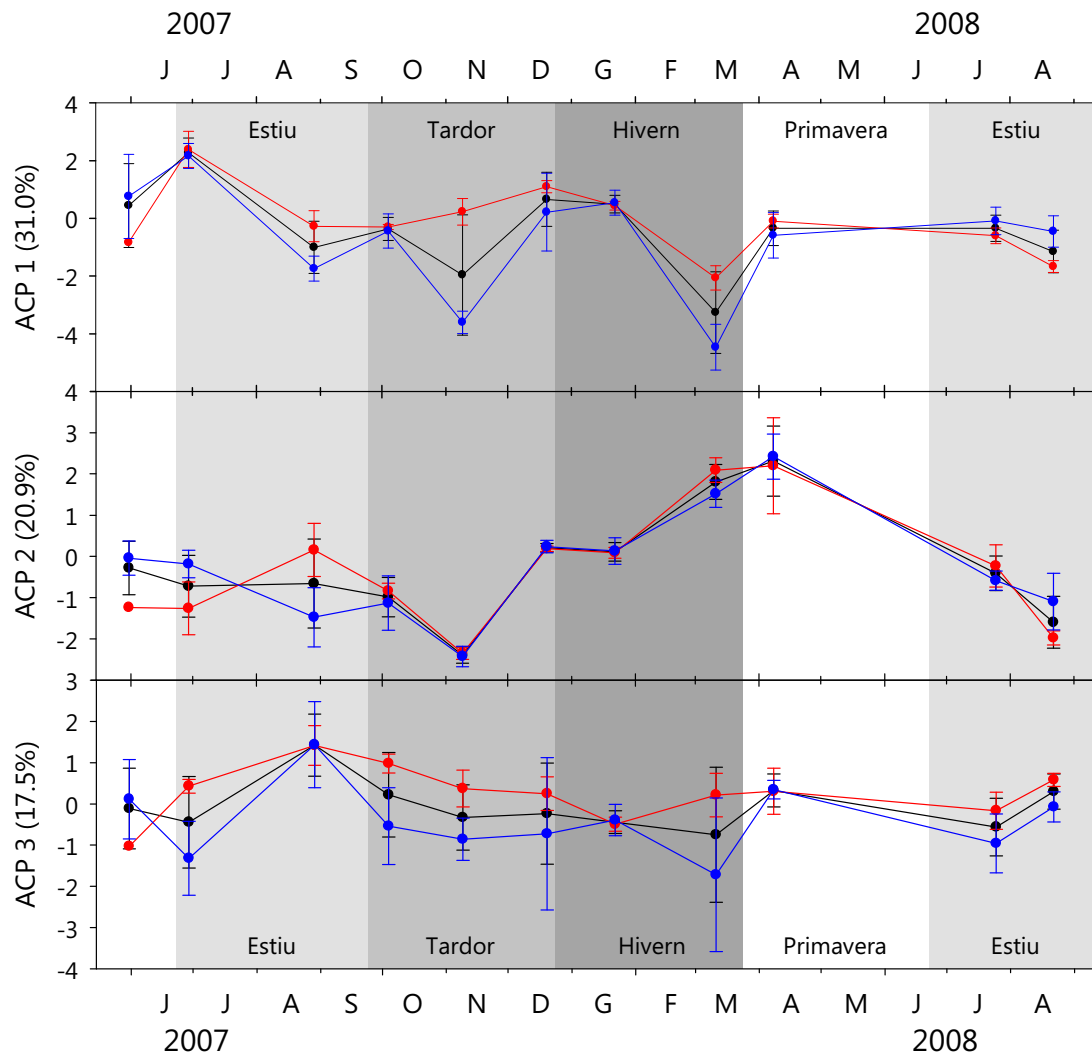


Figura 3.9. Sèrie temporal dels valors dels eixos de l'anàlisi de components principals dels grups funcionals de plàncton. Entre parèntesi en l'eix de les ordenades hi ha el percentatge de la variabilitat explicada per cada eix principal. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

El tercer eix (ACP3) explica un 17.5% de la variabilitat. Aquest eix separa grups que presenten mobilitat autònoma en l'extrem més positiu (nanoflagel·lats i dinoflagel·lats), de la resta. Al voltant del valor zero de l'eix hi ha *Synechococcus*, picoeucariotes, diatomees i coccolitoforals i en l'extrem més negatiu hi ha organismes de mida molt petita (bacteris i *Prochlorococcus*).

En la figura 3.9 hi ha representada l'evolució dels tres eixos determinats en l'ACP al llarg de la sèrie temporal. L'eix ACP1 presenta el seu màxim de tota la sèrie al començament de l'estiu del 2007. Els grups responsables d'aquest màxim són

els bacteris tan a superfície com en el fons, els dinoflagel·lats i els *Synechococcus* en superfície i els *Prochlorococcus* i els coccolitoforals al fons, en especial de l'espècie *Emiliana huxleyi* (figura 3.10). En general, aquest eix presenta valors més elevats en superfície, excepte alguns mostrejos puntuals.

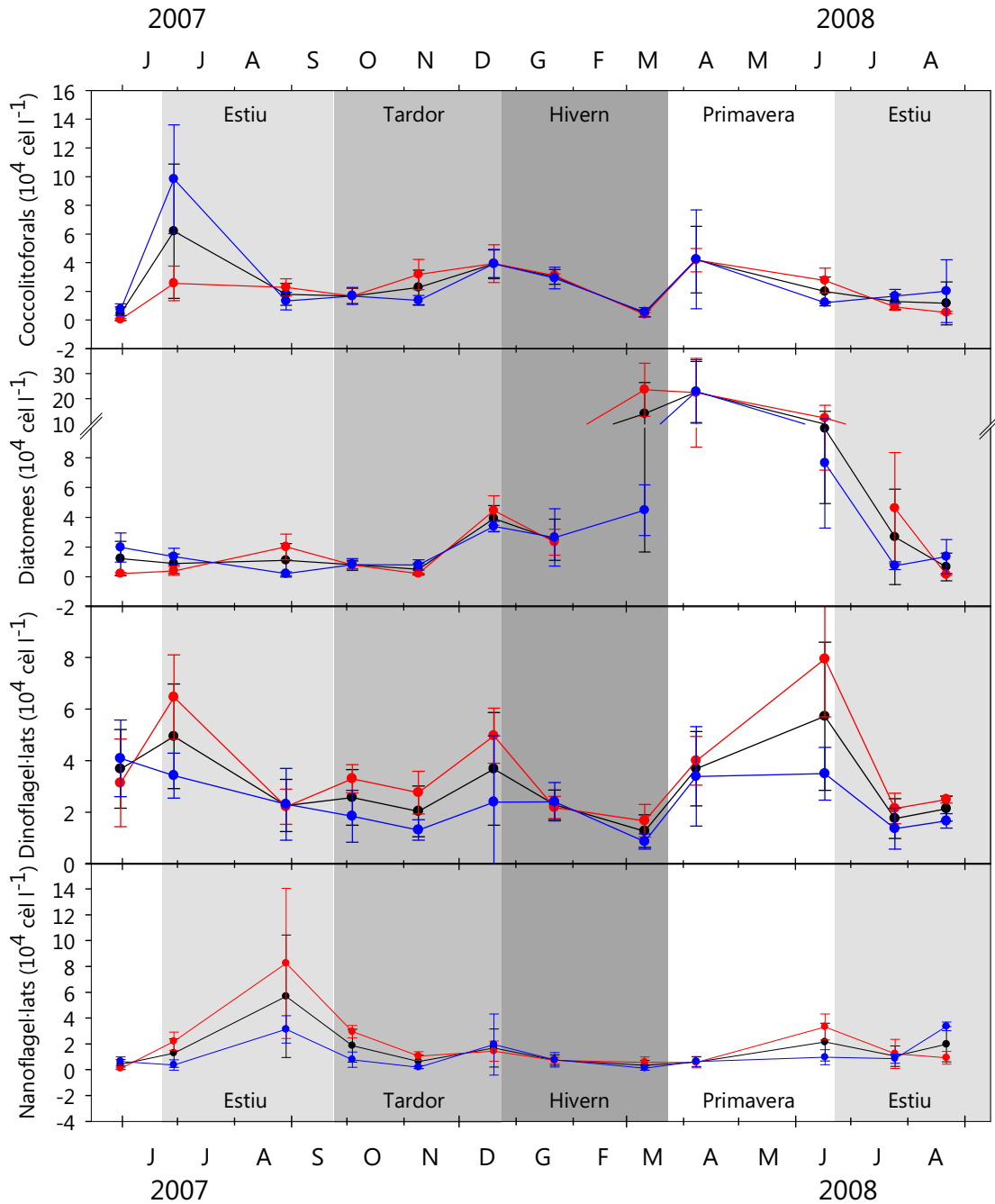


Figura 3.10. Sèrie temporal de les abundàncies de coccolitoforals, diatomees, dinoflagel·lats i nanoflagel·lats. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

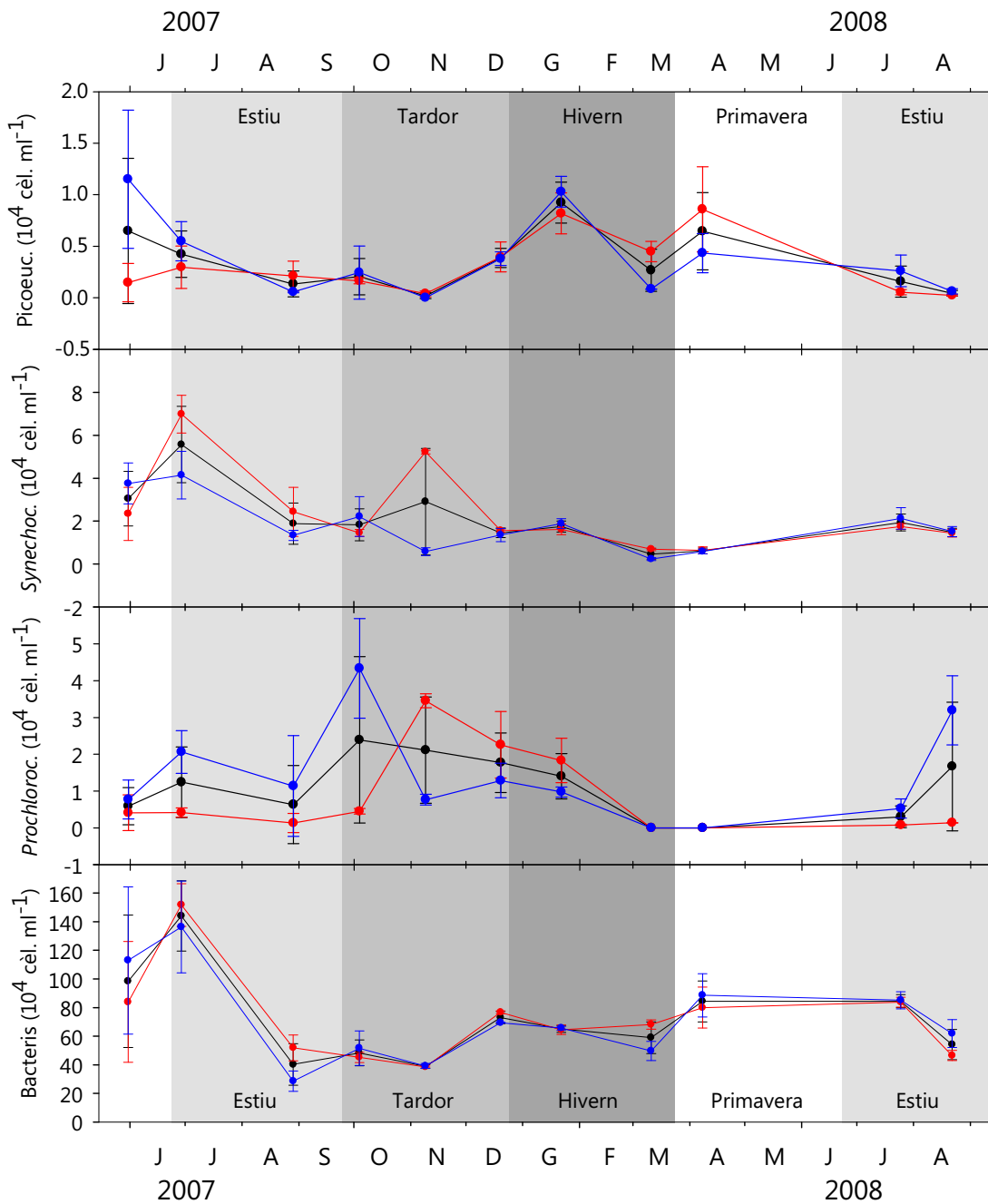


Figura 3.10 (cont.). Sèrie temporal de les abundàncies de picoeucariotes, *Synechococcus*, *Prochlorococcus* i bacteris. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

El segon eix presenta el seu màxim tan en superfície com en el fons a principis de primavera, una mica desplaçat endavant en el temps respecte el mínim de l'eix ACP1. Aquesta és l'època en que hi ha el màxim en les abundàncies de diatomees i en menor mesura de picoeucariotes. El mínim es troba durant la tardor, moment en que predominen més els grups de *Synechococcus* i

Prochlorococcus. En relació a la distribució vertical, en alguns mostrejos de primavera i estiu l'eix ACP2 presenta valors més elevats al fons que a superfície i a l'agost del 2007 hi ha un màxim relatiu en superfície induït per un augment de l'abundància de diatomees.

L'eix ACP3 presenta els valors més elevats cap a mitjans i finals d'estiu. És quan predominen els dinoflagel·lats i nanoflagel·lats respecte la resta de grups, sobretot en superfície. La resta de l'any, aquest eix presenta valors més baixos. Al llarg de la sèrie temporal, en el fons predominen més les formes no mòbils i en superfície els dinoflagel·lats i nanoflagel·lats, exceptuant el mostreig de finals de maig del 2007, on s'intercanvien les tendències entre superfície i fons. Els bacteris presenten poca variabilitat entre superfície i fons.

En la taula 3.3 hi ha un resum de les puntuacions dels eixos de l'ACP de les campanyes EMI. En els mostrejos d'hivern el grup format per les diatomees i els piceocariotes tenen més protagonisme respecte la resta de grups. Però segons l'eix ACP3 també predominen les formes mòbils (dinoflagel·lats i nanoflagel·lats). A l'estiu el grup de les diatomees i els piceocariotes disminueixen la seva abundància i les formes no mòbils prenen més protagonisme.

Eix	Hivern (n=11)	Estiu (n=58)	Estiu Superfície (n=13)	HCNBL (n=39)
ACP1	-0.73 ± 1.28	0.79 ± 1.01	0.16 ± 0.79	1.07 ± 1.02
ACP2	1.22 ± 0.38	0.04 ± 1.00	-0.62 ± 0.84	0.48 ± 0.77
ACP3	2.01 ± 0.99	-0.35 ± 0.97	0.25 ± 0.86	-0.62 ± 0.97

Taula 3.3. Promig ± D.E. dels valors dels tres eixos de l'anàlisi de components principals en les campanyes EMI.

Si s'analitza l'estructura vertical dels mostrejos EMI d'estiu es pot observar que les abundàncies més importants en les HCNBL principalment són degudes a les formes no mòbils; és a dir, diatomees, piceocariotes, *Prochlorococcus*, bacteris i coccolitoforals. En canvi en les mostres de superfície són les formes mòbils (dinoflagel·lats i nanoflagel·lats) les que presenten abundàncies més elevades.

Tot i això, en general hi ha força variabilitat en aquests promitjos ja que per exemple, la mostra superficial d'estiu b.130709.10 presenta una abundància més elevada de diatomees que no pas de la resta de grups.

3.2.4. Poblacions fitoplanctòniques.

Una manera d'integrar l'informació que presenten les poblacions de fitoplàncton és a través dels paràmetres que en resumeixen la seva estructura. En la figura 3.11 es mostra l'evolució temporal de l'abundància d'espècies, de l'índex de Shannon i de l'Equitativitat en les aigües costaneres de Barcelona.

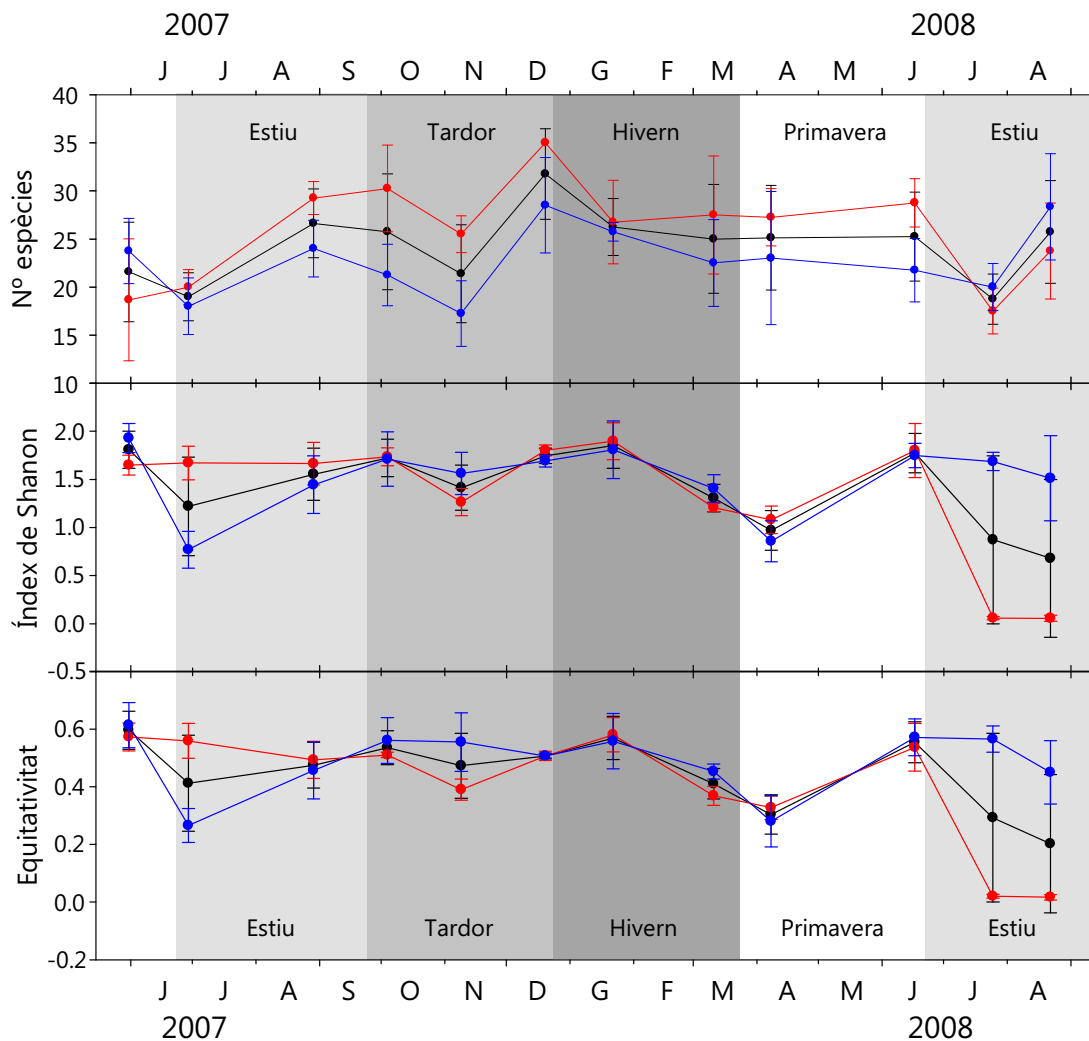


Figura 3.11. Sèrie temporal de l'abundància d'espècies, de l'Índex de Shannon i de l'Equitativitat. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

L'abundància d'espècies presenta el seu màxim entre finals de tardor del 2007 i principis d'hivern del 2008, mentre que el mínim es repeteix entre finals de primavera i principis d'estiu del 2007, a l'estiu del 2008 i en les mostres de fons de mitjans de tardor del 2007. En general el patró de superfície i de fons és molt

semblant. Les mostres de superfície solen presentar un nombre més elevat d'espècies excepte a la primavera del 2007 i a l'estiu del 2008 en que succeeix el contrari.

L'índex de Shannon i l'Equitativitat presenten un patró pràcticament idèntic. En general estan en uns valors força constants entre 1 i 2 i entre 0.4 i 0.6, respectivament. El mínim en tota la sèrie temporal es produeix durant l'estiu del 2008 en les mostres de superfície. També es produeix un mínim relatiu a principis de primavera del 2008 tant en superfície com en el fons, i un altre mínim relatiu només en les mostres de fons a començaments de l'estiu del 2007.

		Nº espècies	Shannon	Equitativitat
Hivern EMI	Promig ± D.E.	21.0 ± 2.4	1.67 ± 0.35	0.55 ± 0.12
	C.V. %	11.5	21.1	22.6
	Màxim	25	2.05	0.69
	Mínim	18	0.96	0.31
Estiu EMI	Promig ± D.E.	23.6 ± 4.8	1.49 ± 0.48	0.46 ± 0.15
	C.V. %	20.3	32.1	33.8
	Màxim	34	2.35	0.71
	Mínim	14	0.29	0.10
Estiu EMI superficial	Promig ± D.E.	22.6 ± 4.8	1.69 ± 0.33	0.54 ± 0.08
	C.V. %	21.0	19.5	15.5
	Màxim	32	2.33	0.67
	Mínim	17	1.28	0.43
HCNBL	Promig ± D.E.	23.8 ± 4.8	1.45 ± 0.50	0.46 ± 0.15
	C.V. %	20.3	34.8	33.8
	Màxim	34	2.35	0.71
	Mínim	14	0.29	0.10

Taula 3.4. Resum de les dades de nombre d'espècies, índex de Shannon i Equitativitat en les campanyes EMI.

Durant les campanyes EMI els valors descriptius de l'estructura de la comunitat de fitoplàncton es van mantenir força constants en les diferents èpoques i profunditats estudiades. Tant els valors màxims com els valors mínims dels tres paràmetres es van mesurar en les HCNBL (taula 3.4).

Per determinar com s'agrupen les diferents espècies segons diferents paràmetres mesurats s'ha realitzat una Anàlisi Canònica de Correspondències (ACC, n=134). Per dur-ho a terme s'ha utilitzat el recompte de les 45 espècies o

grups d'espècies més abundants i freqüents. Les dades s'han transformat logarítmicament ($y = (\log x + 1)$). En l'anàlisi també s'han inclòs les variables d'índex de Shannon i Equitativitat, els nutrients orgànics (Carboni Orgànic Dissolt, COD; Nitrogen Orgànic Dissolt, NOD; i Fòsfor Orgànic Dissolt, FOD) i inorgànics (nitrat, nitrit, amoni i fosfat), la Cl-a total, la terbolesa, la densitat (Sigma-T) i la freqüència Brunt-Väisälä (N^2), com a mesura de l'estabilitat de la capa d'aigua corresponent. En la figura 3.12 es mostra el resultat d'aquesta anàlisi.

L'ACC s'ha realitzat a través d'un escalat sobre les distàncies entre les espècies. D'aquesta manera, l'anàlisi posa de manifest els patrons de distribució de les espècies i les correlacions d'aquestes amb les variables ambientals. Així les espècies queden situades en els punts dels eixos on presenten la màxima abundància i, per tant, també en el valor òptim de la projecció de la variable ambiental associada. Des d'aquest punt òptim l'abundància de l'espècie va decreixent en totes les direccions (Leps and Smilauer 2003).

Els eixos ACC1 i ACC2 ens expliquen un 36.0% i un 16.3% de la variància total, respectivament. Segons la distribució de les variables ambientals, l'eix ACC1 marca principalment l'estructura física i temporal. D'aquesta manera les mostres d'aigües més denses, i per tant del període de barreja vertical o de mostres fondes del període d'estratificació, queden situades en el cantó negatiu, així com les espècies que presenten més afinitat per aquest tipus d'aigua. És en aquestes aigües que generalment també es presenten les concentracions de Cl-a més elevades i gairebé la majoria d'espècies presents són diatomees. Les mostres d'aigua més càlides, que corresponen principalment al període d'estratificació, queden situades en el cantó positiu, coincidint també amb les concentracions de COD més elevades. En aquestes aigües destaquen aquelles espècies que presenten mobilitat com els dinoflagel·lats o nanoflagel·lats i no hi ha una presència destacada de diatomees.

L'eix ACC2 no té una polaritat tan definida com l'eix ACC1 però permet definir les característiques concretes de cada quadrant del diagrama. En el quadrant superior esquerra s'hi troben aigües amb concentracions relatives elevades de nitrogen inorgànic més oxidat (nitrat i nitrit) i poca estabilitat de les capes d'aigua, caracteritzat per una freqüència Brunt-Väisälä baixa. En aquesta regió del gràfic és on es situen mostres corresponents a l'època de barreja vertical, com per exemple les de les campanyes EMI de l'hivern-primavera del 2010. En aquest quadrant es troben les espècies de nanoflagel·lats *Dictyocha fibula* i

Pyramimonas spp., la diatomea *Asterionellopsis glacialis* i el coccolitoforal *Ophiaster* sp.

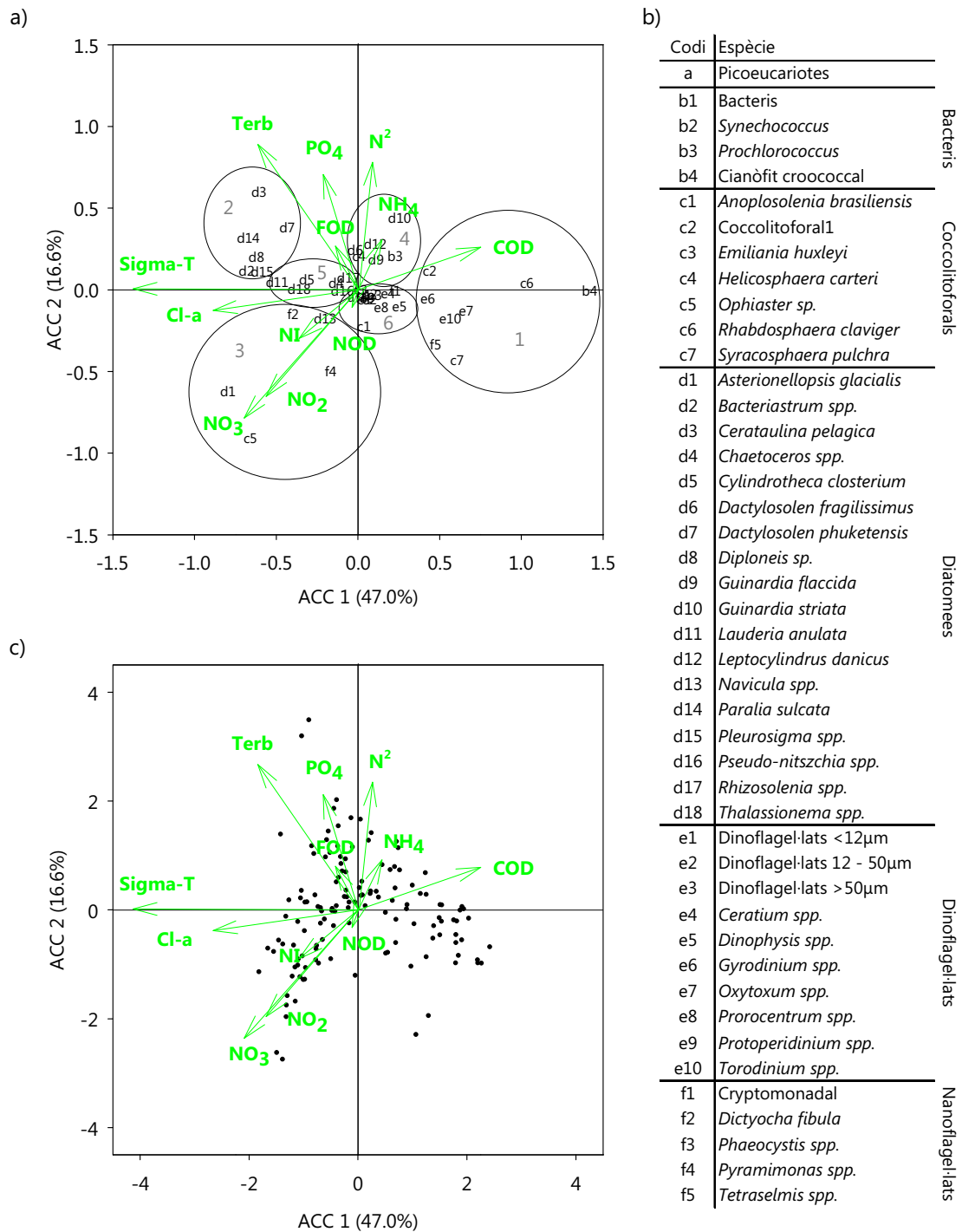


Figura 3.12. Representació dels eixos ACC1 i ACC2 de l'anàlisi de correspondències canòniques. En cada eix, entre parèntesi hi ha el percentatge de variabilitat total explicada. (a) Representació conjunta de les variables i de les espècies. (b) Codi de les espècies utilitzat en la representació gràfica de la figura a. (c) Representació conjunta de les variables i de les mostres.

El quadrant inferior esquerre ve definit per unes aigües amb una terbolesa i salinitat elevada i amb unes concentracions de fòsfat relativament altes. Aquestes aigües presenten una estabilitat més elevada. En aquest quadrant es situen mostres corresponents tant a l'època del bloom primaveral, una mica més desplaçades cap a valors més negatius de l'eix ACC1; com mostres corresponents a aigües fondes de l'època estratificada, més desplaçades cap al centre de l'eix ACC1. Entre aquestes mostres fondes de l'època estratificada s'hi inclouen les HCNBL. En aquesta zona del diagrama es troben bàsicament diatomees com *Cerataulina pelagica*, *Paralia sulcata* i *Diploneis sp.*

Hi ha una sèrie d'espècies que queden situades entre els dos quadrants descrits, prop del valor 0 en l'eix ACC2, i rodejades per mostres principalment corresponents a les HCNBL. Aquestes espècies són *Thalassionema spp.*, *Cylindrotheca closterium* i *Navicula spp.*, totes elles diatomees.

El quadrant superior dret es caracteritza principalment per presentar uns índexs de diversitat elevats. En aquesta regió del diagrama es troben varies espècies de dinoflagel·lats (*Prorocentrum spp.*, *Ceratium spp.*, *Dinophysis spp.*, *Gyrodinium spp.*, *Oxytoxum spp.* i *Torodinium spp.*), dues espècies de coccolitoforals (*Rhabdosphaera claviger* i *Syracosphaera pulchra*) i dos tipus de nanoflagel·lats (Cryptomonadals i *Tetraselmis spp.*). A prop dels eixos ACC1 i ACC2 també es poden trobar mostres de les HCNBL.

El quadrant inferior dret presenta aigües amb concentracions de COD relativament elevades i amb una estabilitat alta. A prop del punt (0,0) es poden trobar mostres corresponents a capes més o menys profundes de l'època d'estratificació, com les HCNBL. Les espècies que presenten afinitat per aquesta zona del quadrant són les diatomees *Guinardia flaccida*, *Guinardia striata*, *Leptocylindrus danicus*, una espècie de coccolitoforal no identificada (Coccolitoforal1) i els *Prochlorococcus*. En aquest quadrant també destaca la presència d'una espècie de cianòfit croococcal que es troba molt desplaçat respecte qualsevol altre espècie. Les mostres associades pertanyen a capes superficials de l'estiu del 2009, únic període de l'estudi en el que es va identificar aquest cianòfit.

La resta d'organismes identificats presents en l'anàlisi es troben situats en el centre del gràfic i estan rodejats per mostres corresponents a aigües no superficials de l'època estratificada, com per exemple mostres de les HCNBL. Aquests organismes són el grup de Picoeucariotes, els bacteris i *Synechococcus*, els coccolitoforals *Anoplosolenia brasiliensis*, *Emiliana huxleyi* i *Helicosphaera*

carteri, les diatomees *Bacteriastrum spp.*, *Chaetoceros spp.*, *Dactylosolen fragilissimus*, *Dactylosolen phuketensis*, *Lauderia anulata*, *Pleurosigma spp.*, *Pseudo-nitzschia spp.* i *Rhizosolenia spp.*, els tres grups de mides de dinoflagel·lats (<12µm, 12 - 50µm i >50µm), els dinoflagel·lats *Protoperdinium spp.* i els nanoflagel·lats *Phaeocystis spp.* Les concentracions més elevades d'amoni també es troben situades en aquesta zona del gràfic.

3.3. Discussió.

3.3.1. Clorofil·la a.

L'evolució de la Cl-a en l'ecosistema costaner de la zona d'estudi presenta un cicle anual força irregular, però amb el característic bloom primaveral. Aquest es localitza a finals d'hivern al 2009 o a principis de primavera al 2008 i al 2010.

L'evolució d'aquest bloom primaveral és diferent cada any. En tots els casos l'increment de la concentració de Cl-a sembla iniciar-se quan es comença a estratificar la columna d'aigua. Però aquesta estratificació es produeix i evoluciona de forma diferent cada any. En el període del 2009 i el 2010 principalment és degut al gradient de salinitat, condicionat segurament per l'acumulació de precipitació (taula 3.5). Però en aquests dos anys l'evolució de la temperatura també és diferent (figura 3.2).

hivern-primavera	2008	2009	2010
Precipitació acumulada (mm)	96.9	231.8	250

Taula 3.5. Precipitació acumulada a l'estació meteorològica automàtica de Badalona en el període de l'1 de gener al 30 d'abril dels diferents anys (Meteocat 2012).

En canvi, en el 2008 el rang de salinitats és molt més baix. La causa d'aquest fenomen segurament és la baixa precipitació acumulada durant aquest període (taula 3.5). Probablement, aquesta també és la causa de que aquest any s'assolissin els valors més elevats de Cl-a, ja que aquesta baixa precipitació va impedir la dilució excessiva de la Cl-a, fenomen descrit anteriorment en aquesta zona d'estudi (Arin et al. 2005). A més a més, probablement en aquest hivern l'evolució del bloom primaveral es va interrompre degut a la nova barreja vertical de la columna d'aigua per causa de les fortes ventades que es van produir.

El fenomen de dilució de la Cl-a també s'observa en un altre moment de l'evolució temporal d'aquest paràmetre. En el bloom primaveral del 2009, després d'assolir el màxim de concentració de Cl-a, aquesta va disminuint gradualment la seva intensitat en els mostrejos següents. En canvi, en el bloom primaveral del 2008, el mostreig següent al del màxim de concentració de Cl-a es produeix una disminució brusca i en el mostreig posterior torna a augmentar el valor (figura 3.1).

La disminució brusca de la concentració de Cl-a en el 2008 coincideix amb una baixada notable de la salinitat en superfície. Aquesta és deguda a un període previ de precipitació important. La pluja acumulada dos dies abans del mostreig va ser de 12.2mm i dels últims 20 dies va ser de 77.2mm (Meteocat 2012). Per tant, la baixada de la concentració de Cl-a en el bloom del 2008 també va ser causada per una dilució d'aigua de pluja.

El bloom primaveral acostuma a superar amb escreix els valors de Cl-a de la resta de l'any (Estrada et al. 1985; Marty et al. 2002; Siokou-Frangou et al. 2010). Però durant el període estudiat no és del tot així (figura 3.1).

Durant la tardor del 2007 es produeix un creixement algal que quasi arriba als 2mg m^{-3} de Cl-a. Aquest es podria associar al bloom de fitoplàncton secundari de tardor que es descriu en alguns treballs realitzats en el Mediterrani (Bosc et al. 2004; Estrada et al. 1985; Guadayol et al. 2009; Margalef 1968). Però sembla que també pot estar influenciat per l'aportació de nutrients procedents de la resuspensió de sediments i de partícules orgàniques en el fons i per l'aigua procedent de l'emissari submarí en superfície. Això es pot observar en el perfil vertical de l'estació III.201107 corresponent al bloom de tardor (figura 3.13). En el fons s'observa una turbolesa elevada amb nutrients elevats i en superfície hi ha un mínim relatiu de salinitat acompanyat per una concentració d'amoni i de la proporció $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ elevades. Aquestes característiques de superfície probablement són degudes a la influència d'aigües procedents de l'emissari submarí que solen presentar valors sobretot d'amoni elevats (capítol 4).

El fet de que aquest creixement algal no es detecti a la tardor del 2008 no implica que no s'hagi produït. Pot ser que degut a la periodicitat mensual dels mostrejos PUEM no s'hagués detectat ja que aquesta proliferació de tardor sol durar al voltant d'uns 15 dies (Duarte et al. 1999).

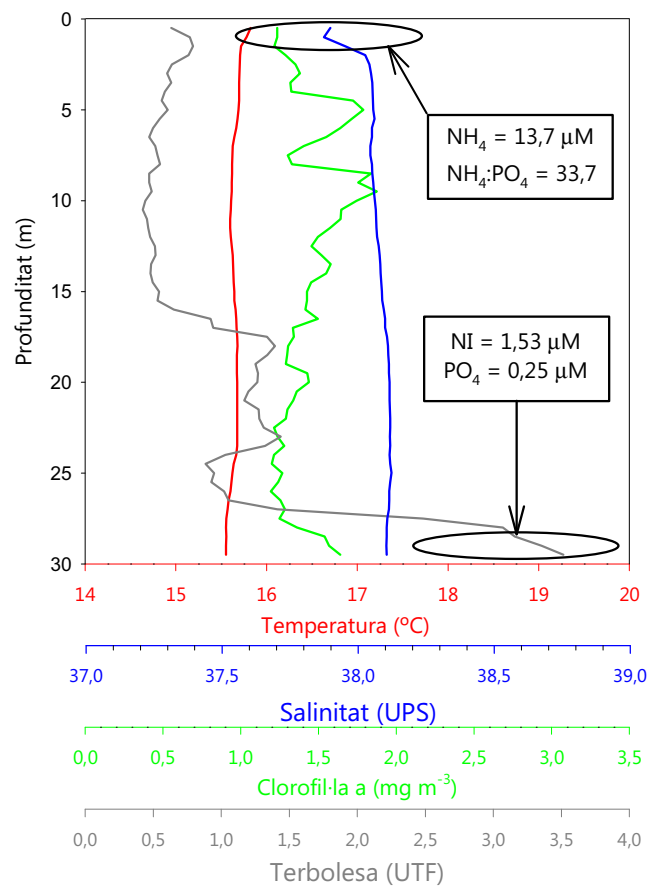


Figura 3.13. Perfils verticals de temperatura, salinitat, concentració de clorofil·la a i terbolesa de l'estació III.201107.

Un altre factor que altera l'evolució temporal de la Cl-a en la zona d'estudi és la presència de les HCNBL. Són unes estructures productives que incrementen els nivells de Cl-a en el fons durant l'època d'estratificació de la columna d'aigua. Un exemple molt clar es pot veure a finals de juliol del 2009 en els mostresos PUDEM, on el promig de les concentracions de Cl-a en el fons arriba a doblar els valors del bloom primaveral.

Aquestes HCNBL es van detectar en totes les campanyes EMI que es van realitzar en les aigües de la zona costanera de Barcelona cap a finals de primavera o durant l'estiu (Annex III). Aquestes estructures es troben localitzades en les capes d'aigua situades en la part més fonda del gradient vertical de temperatura característic del període d'estratificació. En totes les seccions hi ha una capa de terbolesa i de Cl-a que en un moment o altre està en contacte amb el sediment. La capa de terbolesa ja havia estat descrita anteriorment (Puig and Palanques 1998). En l'article esmentat els nivells de

terbolesa s'atribueixen a la resuspensió de sediments i partícules orgàniques provocada per la intersecció en el fons de les ones internes, les quals són guiades per la termoclina. Els nivells elevats de terbolesa i de concentració de Cl-a van acompanyats per un increment en l'abundància de cèl·lules de fitoplàncton (figura 3.14). Aquest increment de Cl-a i d'abundància de cèl·lules també són característiques dels Màxims Profunds de Clorofil·la (MPC, Estrada 1985a).

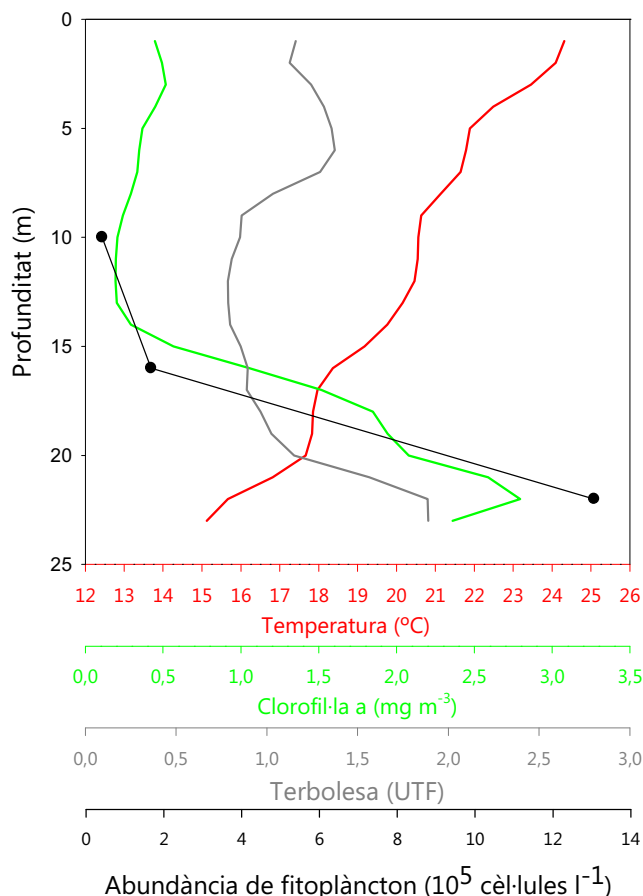


Figura 3.14. Perfil vertical de temperatura, clorofil·la a, terbolesa i abundància de nano i microfitoplàncton del mostreig a.060809.

Aquestes ones internes poden tenir una freqüència baixa amb un període d'oscil·lació que pot durar unes hores i una amplitud de varis metres. Per tant, en cada cicle aquest punt d'intersecció pot recórrer un tram de fons força ampli, fins i tot alguns quilòmetres; i produir-hi la resuspensió de sediments i partícules orgàniques. En conseqüència, quan la zona d'intersecció estigui en un punt més profund, prèviament haurà augmentat la terbolesa en punts més

superficials del fons. És per això que en certes ocasions s'han detectat les HCNBL en columnes d'aigua on no s'hi ha observat la termoclina (figura 3.15).

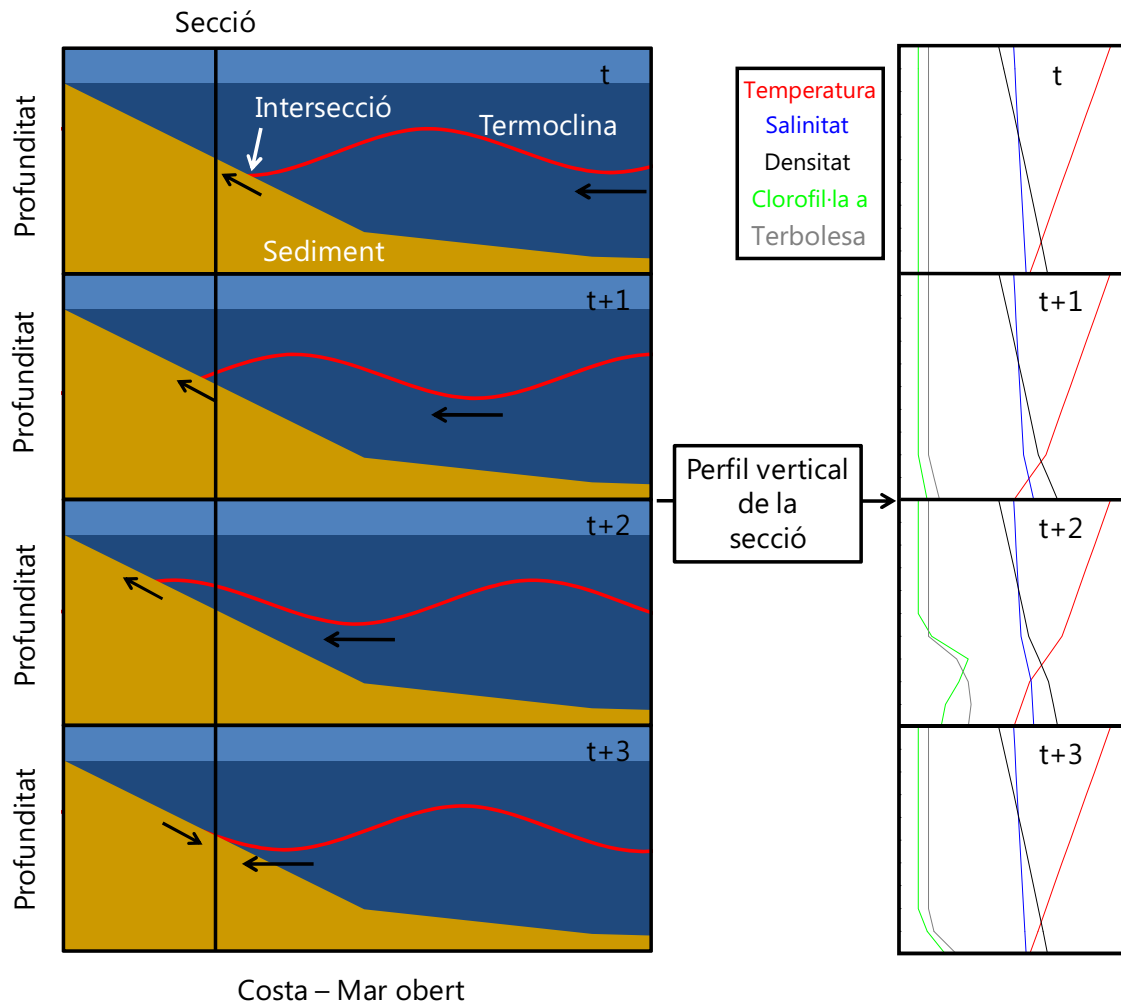


Figura 3.15. Esquema de la seqüència de la interacció entre l'ona interna guiada per la termoclina i el sediment en les zones costaneres.

Una altra conseqüència d'aquesta oscil·lació és que en mostres successius sembla que la termoclina s'hagi situat en una posició més superficial, però simplement pot ser que s'hagi mostregjat l'estació quan la oscil·lació es troba en un punt més elevat. O en la mateixa línia, en els diferents CTDs d'una mateixa secció de costa a mar obert es pot observar una lleugera oscil·lació de les isopícnes, causada molt probablement per la diferent situació de la oscil·lació de la termoclina (Annex III).

En alguns casos s'ha observat que les HCNBL es bifurquen, de manera que una de les parts continua adossada al fons, mentre que l'altre se'n separa i sembla

confinar-se i expandir-se horitzontalment per una capa d'aigua determinada per la densitat. Aquest fet s'observa en el mostreig realitzat el 28 de juliol del 2008 (figura 3.16). En la secció de terbolesa i Cl-a es pot veure com la bifurcació de la HCNBL i la part que es desenganxa del sediment presenta una forma semblant a la de les capes de densitat de la profunditat corresponent. Aquesta HCNBL que es desenganxa del fons es desplaça horitzontalment a través d'una mateixa isopicna que presenta un màxim relatiu d'estabilitat (figura 3.5). En aquesta capa d'aigua que es desenganxa del sediment també es pot detectar aigua procedent de l'emissari submarí (figura 3.4).

Tant la resuspensió de sediments i partícules orgàniques com l'aigua de l'emissari submarí aporten nutrients a les HCNBL (capítol 4). Aquests nutrients segurament són ajuden a desenvolupar els màxims de Cl-a.

Si s'observa la distribució vertical de les variables de terbolesa, Cl-a i percentatge de saturació d'oxigen de les HCNBL es pot veure com els seus màxims es poden trobar desplaçats en l'espai. Generalment el màxim de terbolesa està situat a la part inferior i per sobre d'aquest hi ha el màxim de Cl-a (figura 3.17a, 3.17b i 3.17c). Aquesta segregació segurament es deu al fet que les partícules en suspensió del màxim de terbolesa absorbeixen quantitats importants de llum. D'aquesta manera el fitoplàncton no es pot desenvolupar bé ja que està limitat per aquest factor (Guadayol et al. 2009). Però a vegades el màxim de terbolesa i Cl-a poden coincidir en la mateixa profunditat (figura 3.17d). Per sobre d'aquests dos es dona un màxim de percentatge de saturació d'oxigen i de producció primària (figura 6.9).

Les capes situades sobre el fons poden presentar una davallada en el percentatge de saturació d'oxigen (figura 3.16). Pot ser el resultat d'una limitació de llum induïda per la terbolesa, que implicarà una disminució en la producció primària i de la producció d'oxigen; o bé que en les HCNBL hi ha un augment de l'abundància de bacteris que comporta una taxa de respiració més elevada i accentuada per la presència abundant de matèria orgànica dissolta (capítol 5). El resultat d'aquests dos factors serà un balanç negatiu en el percentatge d'oxigen de la capa.

Mostreig del 28 de juliol del 2008

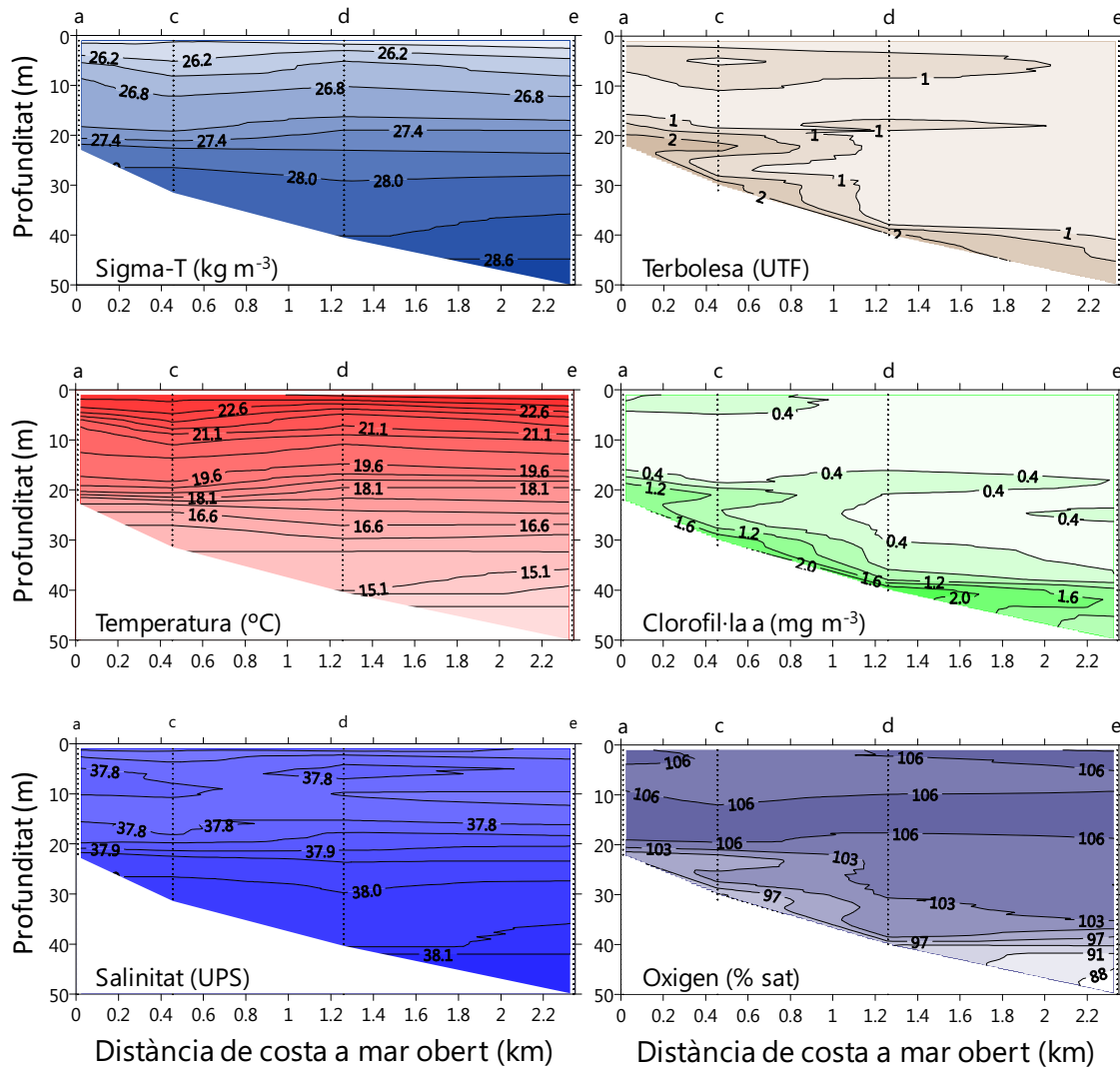


Figura 3.16. Mapes de distribució de la densitat (Sigma-T), temperatura, salinitat, terbolesa, concentració de la clorofil·la a i percentatge de saturació d'oxigen de la secció de costa a mar obert realitzada el 28 de juliol del 2008.

En relació a la distribució horitzontal, les capes que es desenganxen del fons generalment presenten una disminució dels nivells de Cl-a i de terbolesa cap a mar obert. Però això no es compleix quan en la HCNBL hi ha una intrusió d'aigua amb menys concentració de Cl-a que la dilueix. Això succeeix, per exemple, en l'estació *d* de la secció de costa a mar obert del mostreig realitzat el 6 d'agost del 2009, on hi apareix una massa d'aigua provinent de l'emissari submarí que provoca una disminució de la concentració de la Cl-a (figura 3.4).

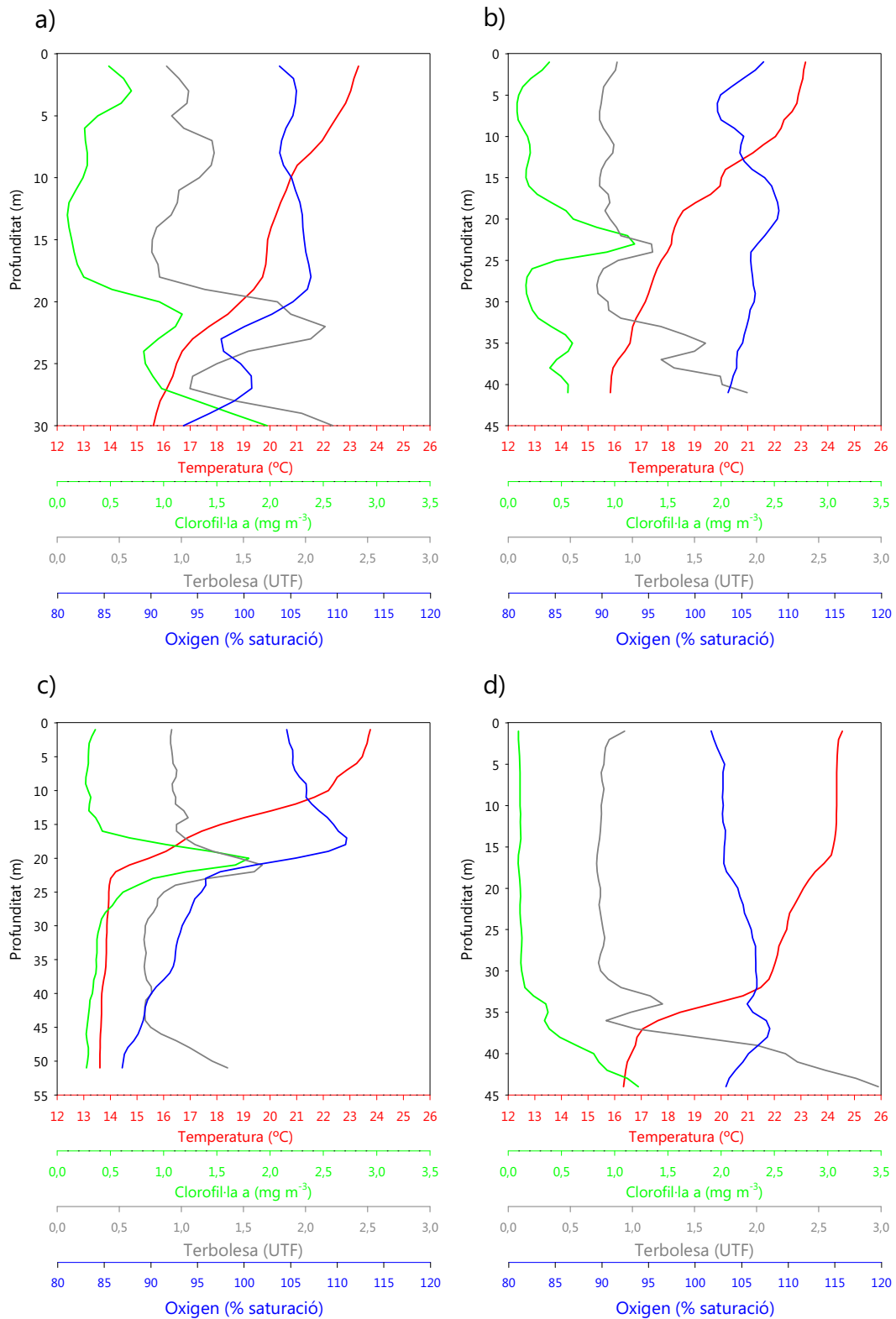


Figura 3.17. Perfils verticals de temperatura, concentració de clorofil·la a, turbidesa i percentatge de saturació d'oxigen de les estacions (a) c.280808, (b) e.130709, (c) e.060809 i (d) i.140808.

En les HCNBL situades sobre el fons, la Cl-a i la terbolesa es distribueixen formant taques, com en el MPC. Aquestes estan associades a fenòmens d'enriquiment local que en el cas de les HCNBL probablement són producte de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques, mentre que en el cas del MPC són causades per episodis de turbulència que trenquen momentàniament la termoclina (Estrada 1985a; Estrada and Margalef 1988; Estrada and Salat 1989; Margalef 1985).

3.3.2 Estructura de mides del fitoplàncton.

Està àmpliament acceptat que la variabilitat de la biomassa autotròfica total està associada amb els canvis de les fraccions de mida gran i que la fracció de picofitoplàncton és una fracció que es manté més o menys constant (Magazzù et al. 1996; Malone 1980; Raimbault et al. 1988; Rodríguez et al. 1998). A més a més, Raimbault et al. (1988) o Arin (2002) entre altres troben que aquesta fracció del picofitoplàncton no excedeix mai el llindar de 0.5 mg m^{-3} de Cl-a en el mar Mediterrani.

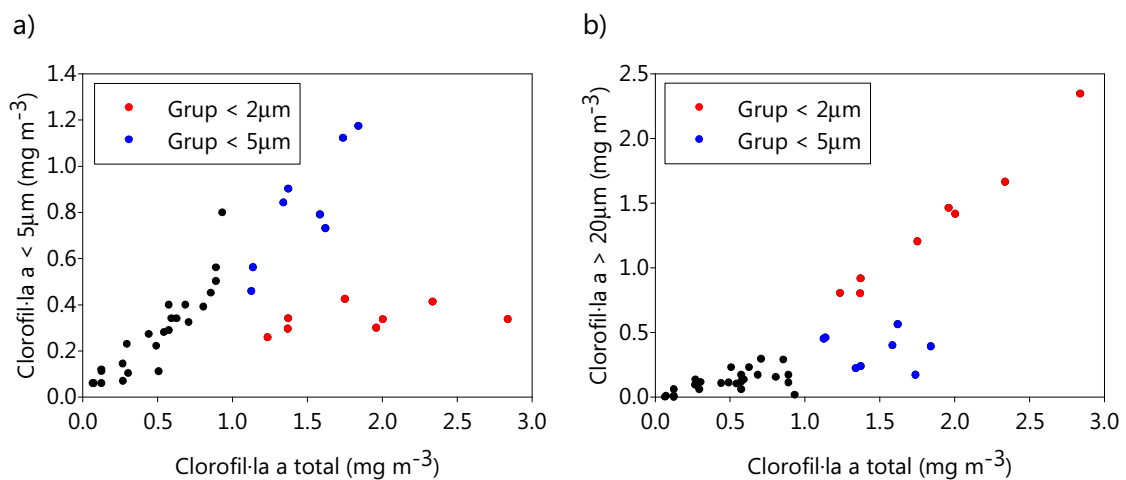


Figura 3.18. Diagrama de dispersió de la concentració de les fraccions de clorofil·la a de (a) $< 5 \mu\text{m}$ i de (b) $> 20 \mu\text{m}$ respecte la clorofil·la a total dels mostres EMI. En el text s'explica l'agrupació de les mostres.

En aquest estudi hi ha una sèrie de mostres en que la concentració de Cl-a de la fracció de picofitoplàncton aparentment no presenta cap llindar (figura 3.18a). Això segurament es deu a la metodologia emprada. Normalment, per separar la fracció de picofitoplàncton de la de nanofitoplàncton s'utilitza un filtre de $2 \mu\text{m}$ de porus, però en aquest estudi s'ha utilitzat un filtre de $5 \mu\text{m}$. Per tant, en les

dades de picofitoplàncton també hi ha inclosa la fracció de Cl-a entre 2 i 5µm. En conseqüència, el lliniar de Cl-a de la fracció de picoplàncton serà superior. De fet Raimbault et al. (1988) comenta que en la fracció de fitoplàncton <10µm el màxim de concentració de Cl-a és de 2mg m⁻³ i el valor màxim de la fracció <5µm que s'ha mesurat en aquest estudi és de 1.17mg m⁻³. Per tant, en les mostres en que la Cl-a total supera 1mg m⁻³ però que la fracció <5µm no supera els 0.5mg m⁻³ és perquè la fracció entre 2µm i 5µm gairebé no està present. Aquest conjunt de mostres l'anomenarem grup <2µm. En canvi, les mostres que superen aquests 0.5mg m⁻³ de Cl-a en la fracció <5µm si que pren més importància la fracció entre 2µm i 5µm. Aquest conjunt de mostres l'anomenarem grup <5µm.

Promig ± DE	Picofitoplàncton (cèl. ml⁻¹)	Diato. / Dinoflag.	Dinoflag. < 12 µm (cèl. l⁻¹)
Grup < 2µm	14 050 ± 2 900	32.7 ± 19.5	10 530 ± 3 340
Grup < 5µm	30 150 ± 13 900	3.4 ± 4.2	58 410 ± 23 180
Hiv-pri 2010	21 995 ± 12 125	3.8 ± 6.1	41 250 ± 28 000

Taula 3.6. Promig ± desviació estàndard de diferents paràmetres descriptors dels grups de mostres <2µm i <de 5µm i del conjunt de mostres de l'hivern-primavera del 2010.

Cadascun d'aquests dos grups presenten característiques poblacionals diferents:

- Grup <2µm l'abundància de picofitoplàncton, que inclou *Synechococcus* i picoeucariotes, és estadísticament més baixa que en les altres mostres (test Wilcox, n = 16, p < 0.01). A més a més, el quocient entre diatomees i dinoflagel·lats és més elevat (diatomees / dinoflagel·lats = 32.7±19.5), de manera que predominen les diatomees, moltes vegades considerades típicament microfitoplanctòniques (Arin 2002). En concret, les espècies representades d'aquest grup són del gènere *Chaetoceros spp.*, que forma cadenes d'individus, i de *Pseudo-nitzschia spp.* principalment del grup *seriata*.
- Grup <5µm la relació entre diatomees i dinoflagel·lats és bastant més baixa (3.4±4.2), de manera que els dinoflagel·lats hi són més presents, sobretot de la fracció <12µm (Taula 3.6). Per tant, l'estructura de mides d'aquests dos grups és diferent.

Aquesta estructura de mides dels productors primaris té relació amb el tipus de xarxa tròfica existent en l'ecosistema (Legendre and Rassoulzadegan 1995) i en definitiva determinarà el destí final de la matèria orgànica assimilada.

En termes generals, la fracció de biomassa autotròfica més abundant en la zona d'estudi és el picofitoplàncton. Aquest fet és força recurrent en el mar Mediterrani (Magazzù and Decembrini 1995; Marañón et al. 2001), però no sempre és la fracció dominant. En les mostres d'estiu, quan hi ha nivells elevats de Cl-a, predomina la xarxa tròfica clàssica. Aquests valors es troben sobretot en les HCNBL. En canvi, quan hi ha nivells baixos de Cl-a, predomina més la xarxa tròfica microbiana. Això succeeix principalment en les capes més superficials durant l'estiu. Estrada et al. (1993) també detecta aquesta diferència de l'estructura de comunitats en aigües de mar obert del Mediterrani durant l'època d'estratificació de la columna d'aigua. En les capes més superficials hi predomina la fracció més petita, mentre que en el MPC hi predomina la fracció de microfitoplàncton.

En les mostres d'hivern del 2010 i sobretot en el moment del bloom primaveral, quant hi ha els nivells de Cl-a total més elevats d'aquest període, aquesta tendència no es compleix. La fracció de microfitoplàncton no presenta un percentatge elevat i per tant en aquestes aigües també hi predominarà més la xarxa tròfica microbiana. Aquest fet queda corroborat per diferents dades d'estructura de la comunitat fitoplanctònica d'aquest període (taula 3.6). Probablement en aquest hivern no es van reunir les condicions adequades perquè el microfitoplàncton es desenvolupés en detriment del picofitoplàncton. Aquesta situació és diferent a altres treballs en que durant l'època del bloom primaveral hi ha un predomini de formes grans (Arin 2002; Delgado et al. 1992).

En conclusió, la presència de mides més grans present en les HCNBL afavorirà l'exportació de la matèria orgànica cap a mar obert o bé cap al sediment. El destí final dependrà de la combinació resultant entre els corrents marins i la sedimentació més ràpida del fitoplàncton de mida gran (Smayda 1970; Smetacek 1980). La fracció autotròfica de mida més petita que domina durant l'hivern del 2010, inclòs el període del bloom primaveral, i a les capes superficials durant l'estiu, pot comportar que el fitoplàncton no sedimenti o sedimenti molt lentament. Per tant s'afavorirà el reciclatge de nutrients *in situ*. D'aquesta manera, únicament es produirà una exportació de matèria orgànica fora de l'ecosistema costaner quan hi hagi corrents marins favorables.

3.3.3. El Mandala de Margalef.

Segons el Mandala de Margalef (1978), l'organització i successió dels grups al llarg del temps es converteix en un descriptor de com varia la turbulència i la

concentració de nutrients en aquest ecosistema. Això és així ja que són aquestes característiques les que han modulat les diferents formes de vida presents. Smayda & Reynolds (2001) fan una classificació semblant a la de Margalef però, sobretot, es basen en un ecosistema amb fenòmens de proliferacions massives de dinoflagel·lats i, a més a més, modifiquen lleugerament el significat dels eixos. En comptes de l'eix de concentracions de nutrients, parlen d'un eix que defineix la inaccessibilitat als nutrients; i l'eix de turbulència el substitueixen per un eix que descriu la disminució de la irradiància i l'increment de la profunditat de barreja en l'ecosistema.

La realització de l'ACP amb les dades d'abundàncies de les formes de vida presents en l'ecosistema costaner de Barcelona permet posar a prova aquestes teories i veure quin comportament es dona en la zona d'estudi. La relació i distribució dels grups d'espècies en aquesta anàlisi, sobretot en relació als eixos 2 i 3, es pot relacionar al conegut diagrama del "Mandala" de Margalef (Margalef 1978; Margalef et al. 1979).

3.3.3.1. Eix ACP2 – Disponibilitat de recursos necessaris i creixement.

L'eix ACP2 es pot associar a l'eix vertical de la concentració de nutrients, reinterpretant-lo com a disponibilitat de recursos necessaris i no únicament de nutrients. Aquest eix representa la covariància de la distribució dels organismes, nutrients i llum. En aquest eix les diatomees queden definides com a grup amb més requeriments de recursos; passant a continuació pels piceucariotes i els coccolitoforals. Ja en puntuacions baixes de l'eix hi ha els nanoflagel·lats i dinoflagel·lats. En l'extrem més negatiu hi ha els *Synechococcus* i els *Prochlorococcus*.

En general, aquesta organització de les formes de vida en l'eix ACP2 és la que ja defineix Margalef en el seu Mandala. La novetat és la presència de la fracció dels grups de picofitoplàncton.

Els piceucariotes es troben situats entre les diatomees i els coccolitoforals. Aquest grup és una associació d'autòtrofs realitzada a través del criteri de la seva mida i concentració de Cl-a per cèl·lula i és difícil intuir per quins grups de fitoplàncton està format. Latasa et al. (2010) descriu que en aigües del Mediterrani el picofitoplàncton està dominat per prasinofícies i primnesofícies i a més a més les classifica com a grups eutròfics i mesotròfics respectivament.

Per tant, la situació dels picoeucariotes entre les diatomees i els coccolitoforals en l'eix 2 és la que correspon segons l'estudi esmentat.

Els *Synechococcus* i *Prochlorococcus* han estat àmpliament estudiats i es coneix que es desenvolupen bé en situacions amb limitació de fòsfor, el principal nutrient limitant del Mediterrani (Bertilsson et al. 2003). *Prochlorococcus* que es situa en els valors més negatius de l'eix ACP2, és el que té més afinitat per les condicions més ultraoligotròfiques i que s'adapta bé a baixes irradiàncies (Latasa et al. 2010).

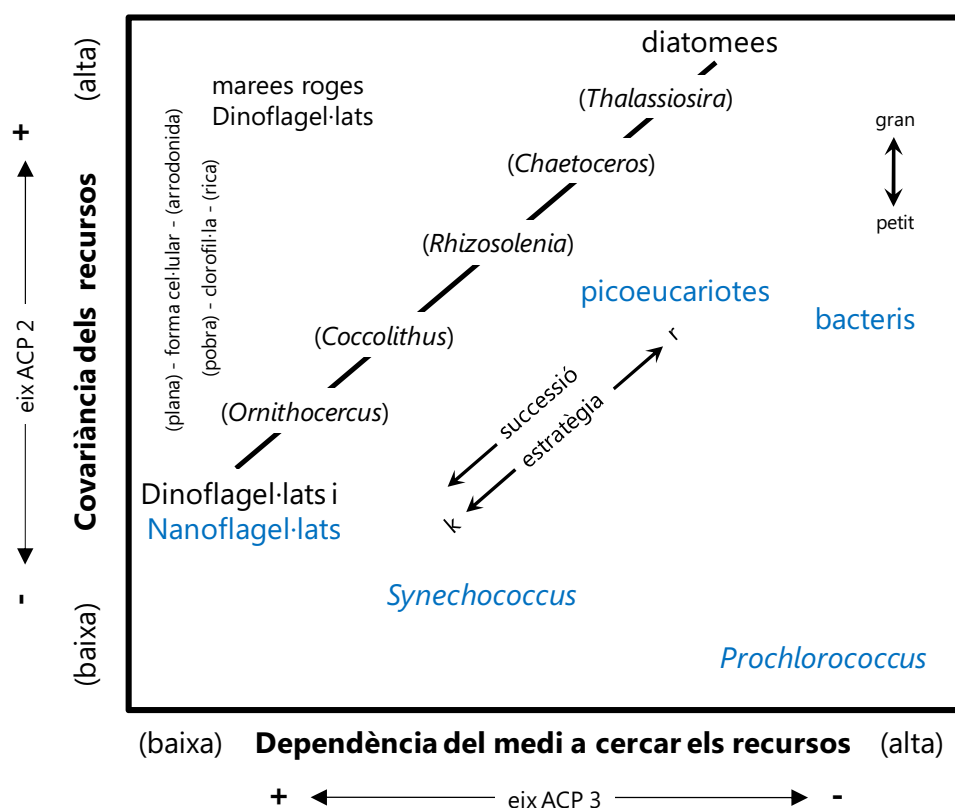


Figura 3.19. Mandala de Margalef modificat amb l'afegit dels grups de nanoflagel·lats, *Synechococcus*, *Prochlorococcus* i bacteris (en blau) segons els ha distribuït l'anàlisi de components principals. Al costat dels eixos horitzontal i vertical s'hi representen els eixos equivalents ACP 2 i ACP 3.

El grup de bacteris agrupen una gran varietat de formes diferents. Inclouen organismes heteròtrofs però també autòtrofs, com els *Synechococcus* i els *Prochlorococcus*, els quals representen una petita fracció del total. L'eix ACP2 els situa al costat dels coccolitoforals, indicant uns requeriments de recursos força elevats. Aquest fet és degut a que les mostres en que s'han observat les

abundàncies més elevades d'aquests bacteris és en situacions en que l'ecosistema presentava un elevat contingut de matèria orgànica deguda al bloom primaveral de fitoplàncton o a l'abocament d'aigües residuals en les HCNBL. Molt probablement es tracta principalment de bacteris heteròtrofs.

Kudela (2010) ja dibuixa el Mandala de Margalef incloent *Synechococcus* i *Prochlorococcus* i ho fa d'una manera lleugerament diferent. Els situa en la diagonal principal definida per Margalef amb *Synechococcus* per sobre dels dinoflagel·lats i *Prochlorococcus* per sota. Però en aquest article no s'especifica el perquè d'aquesta distribució. Però aquestes dues classificacions diferents no són contradictòries. Simplement pot ser que ambdós grups de cianobacteris presenten una diversitat d'ecotips amb característiques ecològiques diferents (Rocap et al. 2002) i que per tant es puguin distribuir en posicions diferents segons l'ecotip dominant.

Aquesta associació de l'eix ACP2 amb la disponibilitat o covariància de recursos queda confirmada amb la correlació significativa i positiva de les puntuacions d'aquest eix amb la concentració total de Cl-a, sobretot en les mostres corresponents als mostrejors EMI (figura 3.20). Per tant, aquest eix també es podria definir com un eix de creixement, un dels processos fisiològics fonamentals que defineixen els nínxols ecològics (Litchman et al. 2007; Margalef 1978).

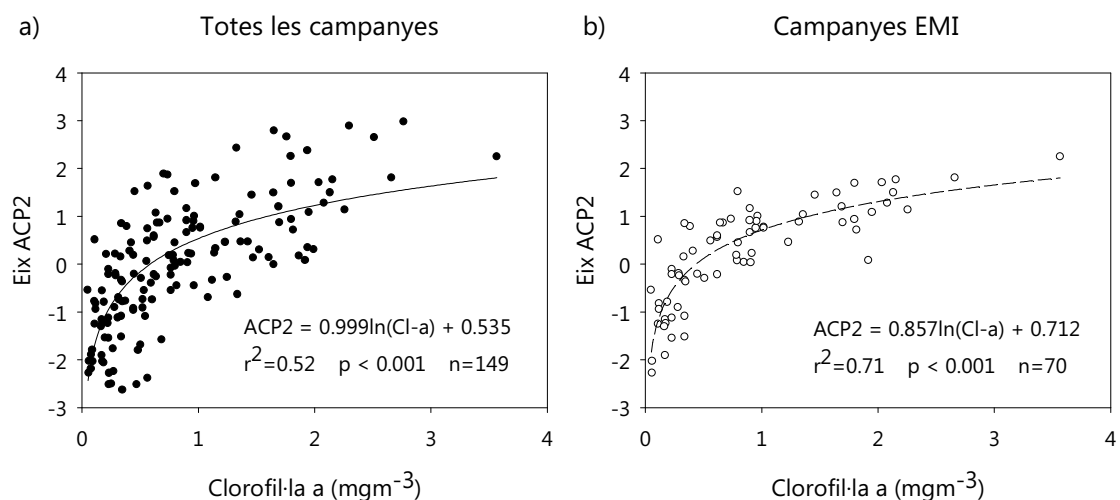


Figura 3.20. Diagrames de dispersió i model de regressió logarítmic de les dades de clorofil·la a respecte les puntuacions de l'eix ACP2 per (a) el conjunt de totes les mostres utilitzades en l'anàlisi de components principals i (b) el conjunt de mostres pertanyents a les campanyes EMI.

3.3.3.2. Eix ACP3 – Dependència del medi per cercar recursos.

No tot està resolt tenint els recursos adequats en l'ambient. Fa falta que la cèl·lula de fitoplàncton es trobi amb aquests recursos per poder-los utilitzar. És per aquesta raó que l'eix horitzontal del Mandala de Margalef ve representat per la turbulència, com a mecanisme de posar en contacte el fitoplàncton amb els recursos.

Aquest concepte ve definit per la difusió turbulenta vertical (k_z). L'equació d'aquest paràmetre és:

$$K_z = \frac{R_f}{1 - R_f} \frac{\varepsilon}{N^2} [m^2 s^{-1}]$$

on ε és la taxa de dissipació turbulenta ($m^2 s^{-3}$), que és una mesura del grau de turbulència que hi ha a la capa d'aigua; i N és la freqüència Brunt-Väisälä (s^{-1}), que és una mesura del grau d'estabilitat de la capa d'aigua en la vertical. El factor $R_f/(1-R_f)$ és constant i el seu valor és 0.2 (Moum 1996; Osborn 1980; Sharples et al. 2001).

Valors elevats de difusió turbulenta vertical (k_z) implicaran valors relativament elevats de turbulència (ε) i/o baixos d'estabilitat de la columna d'aigua (N). Això facilitarà un trencament de gradients en l'ecosistema i permetrà la barreja de masses d'aigua de manera que, depenen de l'escala del fenomen i independentment de les capacitats pròpies de cada microorganisme, facilitarà que els recursos entrin en contacte amb el fitoplàncton. Valors baixos d'aquest paràmetre implicaran una resistència del medi a trencar aquests gradients.

Segons el resultat obtingut de l'anàlisi de components principals, el tercer eix presenta certs paral·lelismes amb l'eix horitzontal de turbulència del mandala de Margalef, però s'ha reinterpretat com la dependència del medi en la recerca de recursos. És a dir, quines estratègies per la recerca de recursos es veuen afavorides segons les condicions hidrodinàmiques del medi.

El moviment actiu de les cèl·lules de fitoplàncton implica una despesa energètica que només és avantatjosa si l'ambient a l'escala corresponent es caracteritza per presentar una estabilitat elevada. En aquestes situacions l'ecosistema estarà dominat per aquells organismes que puguin buscar activament els recursos, com és el cas dels dinoflagel·lats (extrem inferior esquerra de l'esquema de la figura 3.19).

En un ambient en el que hi hagi molt poca estabilitat de la capa d'aigua a l'escala adequada, dominaran més aquelles espècies que aprofiten l'energia disponible per realitzar altres funcions vitals i no la malbaraten en moure's, ja que l'ambient (energia exosomàtica) s'encarrega de posar-los en contacte amb els recursos necessaris. És el cas de les diatomees en l'extrem superior dret de l'esquema de la figura 3.19.

En l'extrem més negatiu de l'eix ACP3 (banda dreta del diagrama) hi ha representades les formes dels *Prochlorococcus* i bacteris. Aquests dos grups funcionals es caracteritzen per ser molt petits i bàsicament arrodonits. No presenten cap estratègia per buscar recursos ja que la mida petita implica que el medi en el que es troben presenta una viscositat relativa molt elevada per ells i queden enganxats i atrapats en l'aigua. D'aquesta manera no poden sedimentar (Huisman et al. 2002; Smayda 1970). Així no tenen cap mecanisme propi que els ajudi a trencar el gradient de la capa d'aigua que tenen al voltant i per tant, un cop n'hagin exhaurit els recursos disponibles, dependran totalment de factors físics i ambientals externs que els permetin tenir novament recursos disponibles.

La diferència de l'efecte de la forma i mida en relació a la renovació de la capa al voltant de les cèl·lules entre el conjunt de *Prochlorococcus* i bacteris respecte la resta de grups queda ben representat en la cita de Margalef (1978): "El vaixell petit dansa entre les onades mentre que el vaixell gran és banyat per les onades".

En el centre de l'eix ACP3 hi ha les formes de vida dels coccolitoforals, els *Synechococcus*, els picoeucariotes i les diatomees. D'acord amb la definició que se li ha donat en aquest eix, aquest conjunt ja presenta una sèrie d'estratègies pròpies que els permet no dependre tant de l'ambient per trobar els recursos que necessiten. Bàsicament les estratègies que presenten es centren a maximitzar els fluxos d'aigua al voltant de la cèl·lula i trencar els possibles gradients que hi pugui haver de cara a l'adquisició de nutrients (Kiorboe et al. 1993; Margalef et al. 1979).

Les diatomees ja presenten unes mides que els permeten sedimentar i tenen una morfologia complexa que maximitza aquests processos de trencament dels gradients (Margalef et al. 1979). A més a més, poden formar cadenes d'individus que incrementen les taxes de sedimentació (Kiorboe et al. 1996).

Els coccolitoforals tot i que en la literatura se'ls pot considerar com a organismes que presenten mobilitat degut a la presència de flagel (Ross and

Sharples 2007 i referències citades), en aquest estudi l'espècie constantment identificada i amb les abundàncies més elevades ha estat *Emiliana huxleyi*. Aquesta espècie presenta tres etapes diferents del seu cicle de vida: les cèl·lules S, amb flagels i mobilitat; les cèl·lules N, sense coccòlits i sense mobilitat; i les cèl·lules C, amb coccòlits i sense mobilitat (Green et al. 1996). Aquesta darrera forma és la més habitual en els ecosistemes marins. Per tant, els coccòlitoforals presents en l'ecosistema de Barcelona es poden considerar un grup amb absència de mobilitat activa. El que si està descrit és que poden sedimentar (Huisman and Sommeijer 2002 i referències incloses), propietat que els ajudarà a trencar aquests gradients al voltant de la cèl·lula.

Els piceocariotes és un grup molt heterogeni que pot presentar moltes estratègies diferents. Com ja s'ha comentat, Latasa et al. (2010) identifiquen les prasinofícies i primnesofícies com els principals grups que formen part d'aquests piceocariotes en el seu estudi del Nord-Oest del Mediterrani. Ambdós grups tenen representants de mida petita però amb flagel, de manera que ells mateixos podrien trencar gradients al voltant de la cèl·lula.

Els *Synechococcus* és un grup de cianobacteris que també presenten mides molt petites i formes arrodonides. A diferència dels *Prochlorococcus*, està descrit que n'hi ha que poden presentar una estructura destinada a la mobilitat, tot i que molt limitada a un màxim de $25\mu\text{ms}^{-1}$ (Palenik et al. 2003; Scanlan 2003; Toledo et al. 1999; Waterbury et al. 1985). Així també presenten una estratègia pròpia per trencar els gradients al voltant de la cèl·lula.

	Velocitat ($\mu\text{m s}^{-1}$)	Tipus	Referència
Diatomees	2.5 - 15	Sedimentació	Huisman & Sommeijer 2002
Diatomees	46.3	Sedimentació	Margalef 1961
<i>Chaetoceros spp.</i>	5.8	Sedimentació	Huisman & Sommeijer 2002
<i>Chaetoceros spp.</i>	2.9 - 57.9	Sedimentació	Margalef 1961
<i>Emiliana sp.</i>	1.4 - 11.6	Sedimentació	Huisman & Sommeijer 2002
<i>Leptocylindrus danicus</i>	0.9 - 4.9	Sedimentació	Margalef 1961
<i>Asterionellopsis sp.</i>	4.6	Sedimentació	Margalef 1961
<i>Rhizosolenia sp.</i>	0 - 8.3	Sedimentació	Margalef 1961
<i>Synechococcus</i>	màx. 25	Desplaçament	Waterbury 1985
Dinoflagel·lats	100 - 500	Desplaçament	Ross & Sharpless 2007

Taula 3.7. Taula resum de dades de velocitats de sedimentació o de desplaçament de diferents espècies o grups de fitoplàncton.

En aquest segon conjunt les velocitats que es poden arribar a assolir amb les estructures destinades a la mobilitat o les velocitats de sedimentació tenen uns valors situats en uns rangs semblants (taula 3.7), fet que corrobora que presentin unes puntuacions semblants en l'eix ACP3.

En l'extrem positiu de l'eix ACP3 (banda esquerra del diagrama) hi ha els dinoflagel·lats i nanoflagel·lats. Aquestes formes de vida presenten flagels destinats a la mobilitat o fins i tot directament destinats a trencar els gradients del voltant de la cèl·lula, com el segon flagel dels dinoflagel·lats (Margalef 1978). Aquests grups poden realitzar una recerca activa de recursos (Ross and Sharples 2007). Les velocitats que poden assolir els dinoflagel·lats (taula 3.7) són entre un i dos ordres de magnitud més grans que les del conjunt anterior. Per tant, en aquest grup hi haurà un control més biològic en l'explotació de recursos del medi, que serà avantatjosa en situacions en que les capes d'aigua presentin més estabilitat.

3.3.3.3. Cicle de successió de la comunitat de fitoplàncton.

Tant Margalef (1978; 1979) com Smayda & Reynolds (2001) defineixen una successió de la comunitat de fitoplàncton en els seus diagrames. Margalef defineix el que ell anomena l'eix de successió o diagonal principal. Aquest s'inicia amb les diatomees (quadrant superior dret del diagrama), passant pels coccolitoforals, cap als dinoflagel·lats (quadrant inferior esquerra del diagrama) i acaba aquí (figura 3.21a). Smayda & Reynolds (2001) van més enllà, i basant-se en un ecosistema dominat per proliferacions massives de dinoflagel·lats ja marca un cicle de successió que es tanca (figura 3.21b). Aquest cicle s'inicia en el quadrant superior dret i va a parar a l'extrem superior esquerra, zona que presenta les característiques idònies per la proliferació massiva de dinoflagel·lats. Aquesta regió del diagrama ja havia estat definida també per Margalef en el seu Mandala (1978; 1979). A continuació la successió es desplaça cap a la part inferior esquerra del diagrama. Finalment l'ecosistema retorna a la situació inicial recorrent en sentit contrari la diagonal de la successió principal del Mandala de Margalef, de manera que aquest tancament del cicle es realitza a través de coccolitoforals i finalment en el punt inicial amb diatomees (Smayda and Reynolds 2001).

En ambdós estudis, la regió inferior dreta del diagrama es marca com a buida (figura 3.21). En aquestes condicions cap organisme sembla dominar,. En

aquesta regió es trobarien les situacions de dependència total de factors físics i ambientals per trobar recursos i una disponibilitat de recursos molt baixa. Segons les puntuacions resultants de l'ACP, aquest espai estaria ocupat pels grups de cianobacteris *Synechococcus* i *Prochlorococcus* i, més desplaçats cap a la part superior esquerra del diagrama, pels bacteris en conjunt. Com s'ha comentat probablement es tracta en la seva majoria de bacteris heteròtrofs.

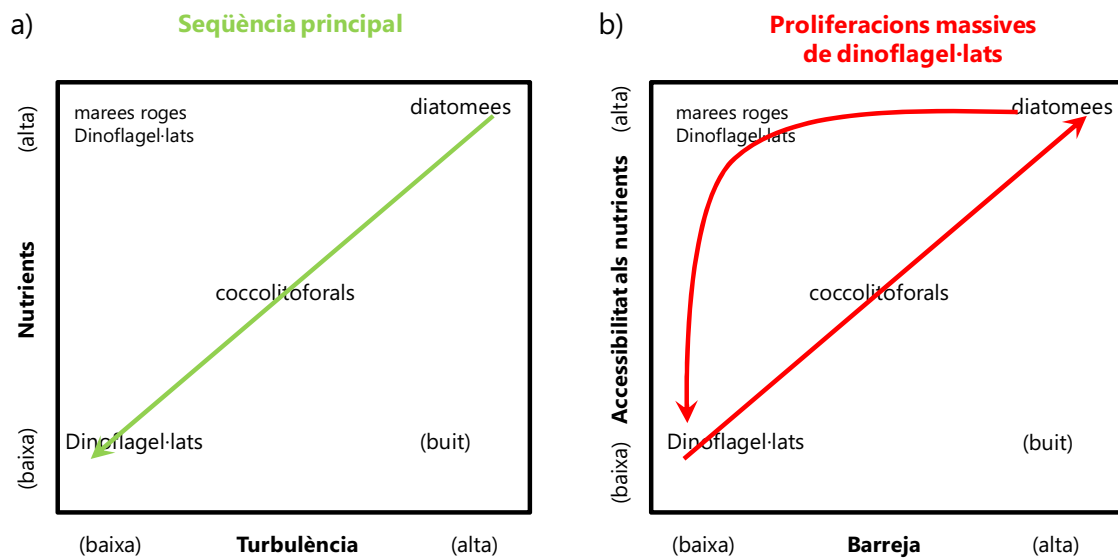


Figura 3.21. Representació de les successions de la comunitat de fitoplàncton segons (a) el mandala de Margalef (1978) i (b) el diagrama de Smayda i Reynolds (2001).

Analitzant la distribució de les formes de vida en el diagrama resultant juntament amb l'evolució de la sèrie temporal de fitoplàncton en l'ecosistema costaner de Barcelona s'ha pogut definir com queda el cicle de successió dels diferents grups (figura 3.22). D'una manera simplificada, el cicle de successió s'inicia seguint la diagonal principal de Margalef (1978) amb la proliferació de les diatomees a finals d'hivern o principis de primavera i acabant amb la dominància de dinoflagel·lats i nanoflagel·lats durant l'estiu. A continuació, cap a finals d'estiu i durant la tardor, l'ecosistema evoluciona cap a un ambient més pobre en nutrients i amb menys irradiància i força estable, que dona lloc a la dominància primer dels *Synechococcus* i quan aquesta situació s'agreuja més, dels *Prochlorococcus*. Cap a finals de tardor, amb el trencament de l'estabilitat de la columna d'aigua i l'entrada de nutrients de capes fondes es torna a l'inici de la successió a la diagonal principal. Però com es veurà en el següent apartat,

en l'inici d'aquest cicle, prèviament a la proliferació de diatomees, dominen els piceocariotes, ja que són més eficients en aquests moments inicials.

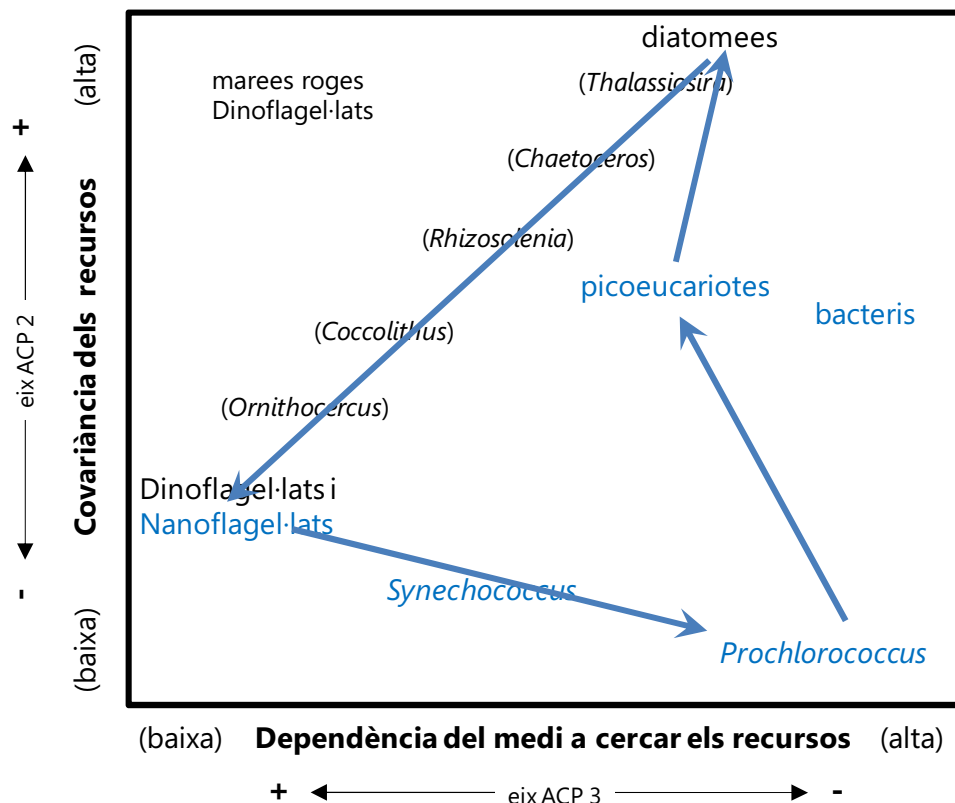


Figura 3.22. Diagrama modificat del mandala de Margalef amb la representació de la successió de la comunitat de fitoplàncton en l'ecosistema costaner de Barcelona.

Observant novament la distribució de les formes de vida en aquest diagrama, es pot observar com es defineixen tres regions diferents en les quals dominen les tres estratègies tròfiques conegudes (figura 3.23):

- Les proliferacions massives de dinoflagel·lats, que queda en la zona del quadrant superior esquerra. Com a exemple d'aquesta situació hi ha les badies del Delta de l'Ebre en que hi ha una gran aportació de nutrients procedents de l'agricultura i periòdicament es generen aquestes successions.
- La successió principal descrita per en Margalef en la zona de la diagonal. Com a exemple es podria citar qualsevol dels blooms primaverals i posterior successió que es donen en els mars temperats, com en l'ecosistema de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani.
- El "microbial loop" situat en el quadrant inferior dret. En formen part tant els *Synechococcus* i *Prochlorococcus*, com els bacteris en general. Un

exemple d'ecosistema amb aquesta estratègia són les "aigües blaves" dels oceans (Azam et al. 1983; Pomeroy et al. 2007).

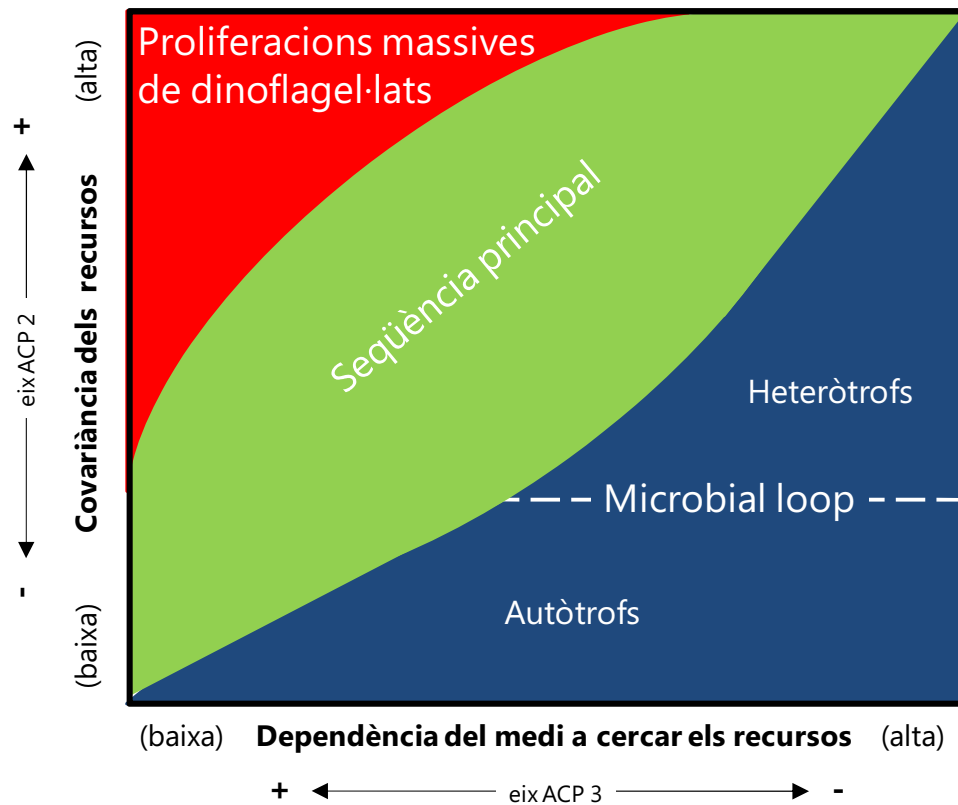


Figura 3.23. Representació en el diagrama modificat del mandala de Margalef de les diferents estratègies tròfiques d'un ecosistema.

En el "microbial loop" són els bacteris els que formen la base productiva de l'ecosistema, i són ells els que canalitzen la matèria orgànica i l'energia en la xarxa tròfica existent. Però els mecanismes per portar-ho a terme són molt diversos. Inicialment els bacteris s'havien identificat amb la funció de descompondre la matèria orgànica i remineralitzar els nutrients inorgànics (bacteris heteròtrofs). Però més tard també es va descobrir la seva capacitat per fotosintetitzar matèria orgànica quan es van identificar i estudiar els *Synechococcus* i *Prochlorococcus* (bacteris fotoautòtrofs). En el diagrama proposat aquí sembla que es troben ambdues estratègies, la dels bacteris fotoautòtrofs en aigües que presenten pocs recursos (situació de finals d'estiu i tardor) i la dels bacteris heteròtrofs (situació posterior al bloom de fitoplàncton de primavera i en les HCNBL). Així, en aquesta regió del microbial loop es poden delimitar dues subregions determinades per l'estratègia tròfica corresponent, la dels bacteris autòtrofs (inferior esquerra) i la dels bacteris presumiblement

heteròtrofs (superior dreta). Aquests últims es troben situats en una zona amb dependència del medi per la recerca de recursos però amb una quantitat de recursos força elevada.

Així doncs, d'acord amb la distribució dels grups funcionals en el diagrama, cadascun d'ells té un nínxol definit en el qual es sobreposa en els demés grups, i a mesura que canvien les condicions del medi es van succeint les diferents formes de vida.

Determinats grups funcionals inclosos en aquests diagrama, principalment *Synechococcus*, *Prochlorococcus* i bacteris en general, realment inclouen una elevadíssima diversitat funcional o ecotipus (Karl 2007; Rocap et al. 2002). Per tant, depenent de quins ecosistemes i de quin moment s'apliqui aquest tipus d'estudi, aquests grups funcionals podran tenir nínxols diferents i es distribuiran d'una manera diferent.

3.3.4. Poblacions de fitoplàncton.

La interpretació del significat dels eixos extrets de l'ACP poden ajudar a analitzar la diferent composició de les poblacions de fitoplàncton trobades en aquest estudi.

Les dades del cicle anual que formen part d'aquesta anàlisi s'han disposat segons la data de mostreig en un únic any. Les connexions entre mostres de diferents anys presenten una bona continuïtat (figura 3.24). Aquesta bona superposició de dades implica una aparent reproductibilitat dels resultats entre els dos anys.

Del bloom de tardor, que només es va poder mostrejar a mitjans de novembre del 2007, no es disposa de les abundàncies de fitoplàncton corresponent i per tant no es tenen els valors dels eixos de l'ACP. Tot i així, en el mostreig posterior més immediat, que encara hi ha uns valors de Cl-a elevats, el grup que domina a superfície i fons són les diatomees. Aquesta dominància també s'ha vist en altres blooms de tardor estudiats en el Mediterrani (D'alcalà et al. 2004; Zingone et al. 1995). Per tant, d'acord amb la interpretació de l'ACP, molt probablement hi hauria uns valors elevats de l'eix ACP2, implicant uns recursos elevats; i uns valors baixos de l'eix ACP3, indicant una dependència del medi per poder adquirir-los.

A finals de tardor i principis d'hivern hi ha un augment dels valors de l'eix ACP2 juntament amb valors situats al voltant del zero en l'eix ACP3. Aquesta combinació reflecteix unes condicions de barreja vertical de la columna d'aigua i injecció de nutrients típiques d'aquesta època. Però això no implica una dominància de diatomees. Com es pot veure en la sèrie temporal, són els picoeucariotes que presenten el seu màxim anual en tota la columna d'aigua. Al tractar-se de formes petites i degut a la seva fisiologia, a l'inici de l'entrada de nutrients en l'ecosistema tenen una reacció més ràpida en la seva absorció. D'aquesta manera els picoeucariotes tenen avantatge respecte les formes grans durant aquest període (Charles et al. 2005; Fogg 1986; Stockner 1988).

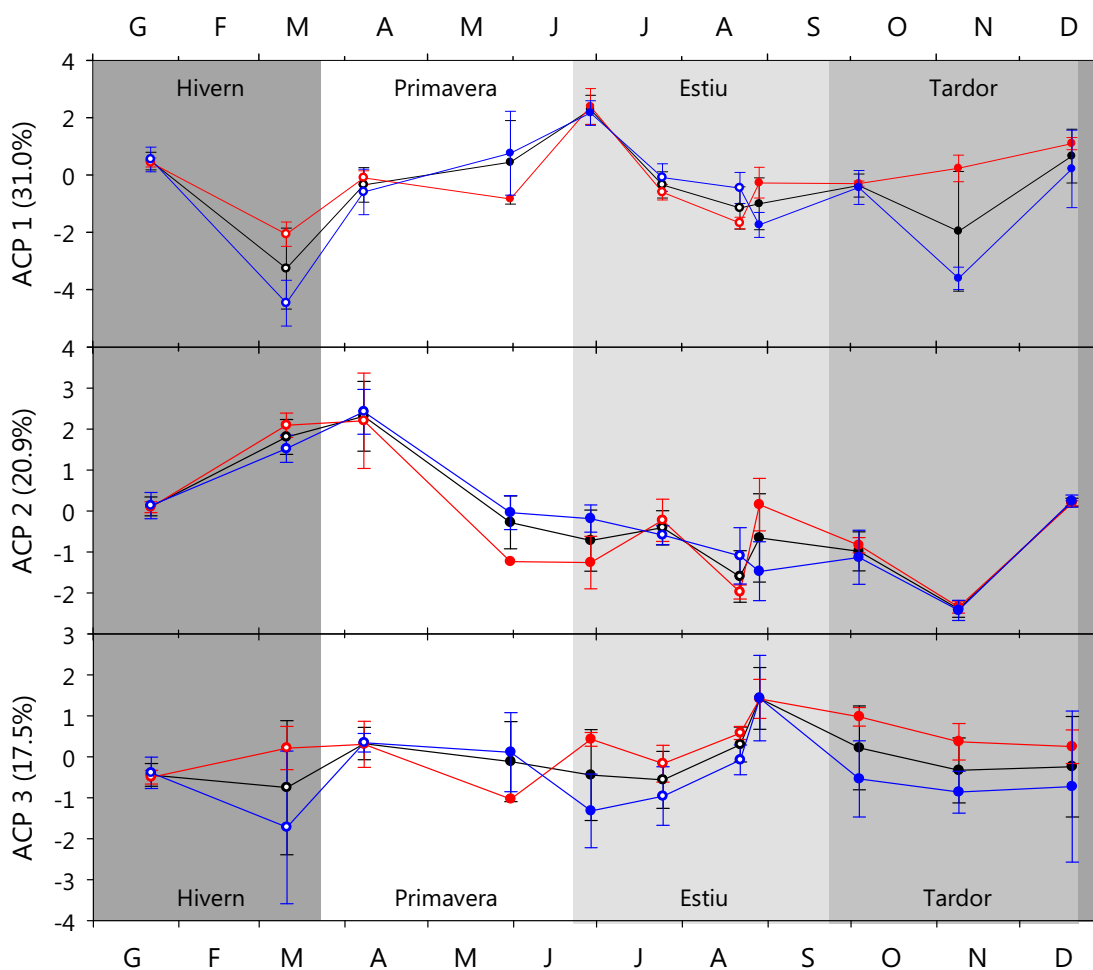


Figura 3.24. Sèrie temporal dels valors dels eixos de l'anàlisi de components principals dels grups funcionals de plàncton disposats en un únic any. Entre parèntesi, en l'eix de les ordenades hi ha el percentatge de la variabilitat explicada per cada eix. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard. Els símbols que presenten un centre blanc corresponen a puntuacions dels mostrejos del 2008 i els demés al 2007.

Cap a finals d'hivern i principis de primavera és quan l'eix ACP2 presenta el màxim en la sèrie temporal i l'eix ACP3 té valors lleugerament superiors a zero, indicant unes concentracions de nutrients elevats juntament amb un inici d'estabilització de la columna d'aigua. Aquestes són les condicions òptimes en que es desenvolupa el bloom primaveral dominat per diatomees (figura 3.10). En canvi, segons l'eix ACP1 coincideix amb el mínim anual en abundància de fitoplàncton. Això és degut a que el predomini de les diatomees, principalment formes grans, no permet que els altres grups es desenvolupin ja que no poden competir-hi en les condicions ambientals esmentades.

Segons l'anàlisi ACC hi ha una sèrie d'espècies que tenen preferència per aquesta època de l'any. Entre elles hi ha *Asterionellopsis glacialis*, que forma part de les espècies que caracteritzen el bloom primaveral en el 2010, amb recomptes que quasi arriben a 10^5 cèl·lules l^{-1} . En aquest període també hi ha una contribució important de les diatomees *Pseudo-nitzschia gr. delicatissima*, *Cylindrotheca closterium*, *Dactylosolen fragilissimus* i *Thalassionema spp.* arribant a $5 \cdot 10^5$, 10^5 , 10^4 i $1.5 \cdot 10^4$ cèl·lules l^{-1} respectivament; i dels nanoflagel·lats *Phaeocystis spp.* i *Pyramimonas spp.* amb abundàncies que arriben a 10^5 i 10^4 cèl·lules l^{-1} respectivament. Tot i que generalment el grup de diatomees és el més representat en el bloom primaveral, la presència d'altres grups no és rara. Així doncs, per exemple Margalef (1969) ja determina una presència notable de nanoflagel·lats en el bloom primaveral de les costes de Castelló i Barcelona, sobretot durant el període de 1966-1967. Aquest fet corrobora l'estructura de mides de la xarxa tròfica d'aquest període descrita anteriorment.

En el 2008 les espècies que formen el bloom primaveral són *Pseudo-nitzschia gr. seriata*, que en aquest cas arriba a recomptes de $2 \cdot 10^5$ cèl·lules l^{-1} ; i *Chaetoceros spp.* que arriba a recomptes lleugerament inferiors de $1.5 \cdot 10^5$ cèl·lules l^{-1} . Algunes de les espècies presents en el bloom del 2010 també es troben presents en el 2008, però amb unes abundàncies molt inferiors.

Aquesta diferència de la composició específica durant els dos hiverns podria venir determinada per la aparent diferència en la intensitat de la barreja vertical de les estacions mostrejades, la qual és responsable de l'entrada de nutrients inorgànics en aquesta època. A l'hivern del 2008 la salinitat és aproximadament de 38.1 UPS, més elevada que en el del 2010 (~ 37.8 UPS, figura 3.25). Aquesta diferència és deguda segurament a que la barreja vertical en el primer hivern va ser més profunda. Això queda corroborat per la puntuació de l'eix ACP3 que presenten els dos hiverns. L'hivern del 2008 té una puntuació màxima de 0.2 i

una mínima de -1.7 indicant força turbulència. En canvi l'hivern del 2010 té una puntuació que va de 0.5, a principis d'hivern, fins a quasi 3 a finals d'hivern; és a dir, amb molta més estabilitat. Aquest aspecte també queda reflectit en l'estudi dels paràmetres fotosintètics resultants dels experiments de producció-irradiància (Annex II), en que les comunitats fitoplanctòniques estudiades a l'hivern del 2010 mostren una heterogeneïtat dels paràmetres que no s'esperaria en una columna d'aigua ben barrejada.

Una conseqüència de la diferència d'intensitat de barreja es reflexa en els nivells de fosfat. En el 2008 són més elevats que en el 2010 ($\sim 0.12\mu\text{M}$ i $\sim 0.04\mu\text{M}$ respectivament) i per tant, l'hivern del 2010 és més pobre en nutrients. Una altra conseqüència és que les aigües que formen part del bloom primaveral tinguin influències i orígens diferents en els dos hiverns estudiats, implicant també inòculs de poblacions planctòniques diferents.

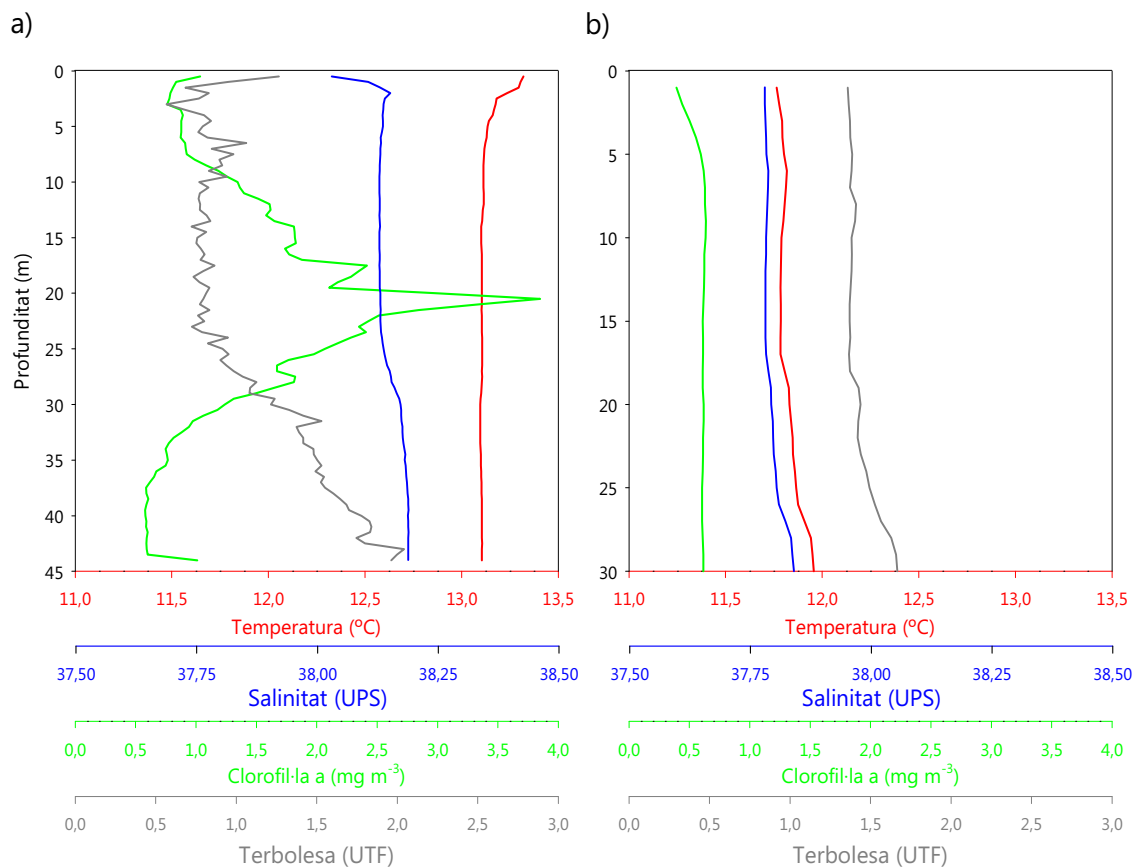


Figura 3.25. Perfils verticals de temperatura, salinitat, concentració de clorofil·la a i terbolesa de les estacions (a) IV.110308 i (b) c.110310.

L'espècie de silicoflagel·lat *Dyctiocha fibula* també presenta els recomptes més elevats durant l'hivern. Les màximes abundàncies són de l'ordre de 10^3 cèl·lules l^{-1} que coincideixen quan la temperatura de l'aigua és més freda. Aquesta ecologia de l'espècie s'ha observat en altres estudis en el Mediterrani (Gomez and Gorsky 2003; Margalef 1965; Tolomio et al. 1999).

A finals de primavera i principis d'estiu del 2007, l'eix ACP1 torna a repuntar arribant al seu màxim anual. Inicialment, l'augment va a càrrec sobretot de l'abundància bacteriana la qual presenta un desfasament amb el bloom primaveral. Aquest màxim en abundància bacteriana podria ser el resultat del post processament de matèria orgànica alliberada pel fitoplàncton durant el bloom de primavera. Aquesta resposta dels bacteris queda palesa degut a que el bloom de fitoplàncton es produeix de forma més o menys generalitzada en tota la columna d'aigua i perdura un cert temps. Així, els bacteris poden desenvolupar-se superant les pèrdues per depredació. En canvi, és possible que altres fenòmens que poden incrementar l'abundància bacteriana no quedin evidents en la sèrie temporal perquè o bé són molt locals o bé queden controlats pels seus depredadors o bé per l'absència d'algun nutrient orgànic o inorgànic que en limiti la seva activitat (Guadayol et al. 2009). De totes maneres, més endavant en aquest capítol es veurà que en les capes HCNBL també es detecten abundàncies notables de bacteris.

Durant l'estiu i la tardor en major o menor mesura predominen els valors baixos de l'eix ACP2 presentant el mínim anual a mitjans de tardor. En canvi, els valors de l'eix ACP1 són superiors i l'eix ACP3 presenta el seu màxim anual. De forma sintetitzada hi ha una concentració de nutrients baixa i hi ha el període de màxima estabilitat de la columna d'aigua, sobretot en superfície.

És en aquesta època en que es presenta la màxima abundància en *Synechococcus* i *Prochlorococcus*. Això és degut a que tenen preferència tant per aigües càlides com pobres en nutrients (Agawin et al. 2000). En aquests ambients, degut a la seva mida petita presenten un avantatge respecte els seus competidors més grans. Això és així ja que són més eficients en l'obtenció de nutrients quan la seva concentració és baixa (Raven 1986). Però entre *Synechococcus* i *Prochlorococcus* s'observa que hi ha una segregació en l'espai que ja s'ha vist en altres estudis (Campbell and Vaultot 1993; Chisholm et al. 1988; Latasa et al. 2010). A l'estiu mentre que *Synechococcus* es disposa en les aigües superficials, *Prochlorococcus* es disposa en les capes fondes. Aquesta distribució sembla determinada per la baixa adaptabilitat de *Synechococcus* a les

irradiàncies baixes (Latasa et al. 2010). Per tant tindrà preferència per les capes superficials, on hi ha més llum. En canvi, *Prochlorococcus* s'adaptarà millor al fons ja que no tindrà cap competidor. Però durant la tardor sembla que *Prochlorococcus* passa a dominar també en superfície, mentre que *Synechococcus* perd protagonisme, com succeeix en altres indrets del Mediterrani (Guadayol et al. 2009; Siokou-Frangou et al. 2010). Aquest fet podria estar relacionat una altra vegada amb una baixa competitivitat de *Synechococcus* en irradiàncies baixes (Latasa et al. 2010), les quals es donen durant la tardor en el Mediterrani, o bé a una concentració de nutrients molt baixa en la qual *Prochlorococcus* en surt beneficiat; o bé una combinació d'ambdós fenòmens.

Durant aquesta època d'estratificació la distribució en la vertical dels demés grups de fitoplàncton presenten les estructures més interessants, amb els moments culminants durant l'estiu.

En les capes superficials, amb una concentració de nutrients baixa i aparent estabilitat de la columna d'aigua, exemplificada amb valors baixos en l'eix ACP2 i elevats en l'eix ACP3, predominen principalment dinoflagel·lats, nanoflagel·lats i alguna espècie de coccolitoforal. Aquesta agrupació d'espècies és característica de les capes superiors de la zona eufòtica de les aigües estratificades del Mediterrani, tant de zones costaneres com de mar obert (Estrada 1985a; Gomez and Gorsky 2003; Margalef 1969). És en aquest tipus de mostres en que es presenten els índexs de diversitat més elevats (Shannon i Equitativitat). Tot i que hi ha unes mostres superficials de l'estiu del 2008, dels mostres PUEM, que precisament són les que tenen els valors més baixos d'aquests índexs. Són mostres amb abundàncies molt elevades de l'ordre de 10^6 i 10^7 cèl·lules l^{-1} d'un cianòfit croococcal.

Es podria tractar de poblacions del gènere *Merismopedia*. Aquest gènere principalment és d'aigua dolça i per tant segurament les poblacions provenien de la desembocadura del riu Besòs i potser per aquesta raó només es van detectar a les capes més superficials. Però cap de les dades de que es disposa dona una pista de la procedència real d'aquestes poblacions. Els cianobacteris poden ser fixadors de nitrogen atmosfèric. Aquest factor és el que potser va afavorir la seva proliferació ja que en el medi hi havia una deficiència en nitrogen inorgànic. La proporció N:P durant aquest període va ser inferior a 10 (figura 3.26).

Sembla ser que l'abundància d'aquest cianobacteri a les aigües superficials durant l'estiu del 2008 podria haver desplaçat els *Synechococcus*, els quals si no hagués estat per aquesta proliferació anormal de cianobacteris, segurament haguessin dominat en aquest moment, com en el 2007 que van presentar un màxim d'abundància.

Durant aquest estudi també es van identificar altres espècies o grups de cèl·lules procedents d'aigües dolces, de manera que queda representada la influència d'aigües continentals en aquest ecosistema. És el cas d'alguns individus de clorofícies com *Scenedesmus sp.*, del cianòfit *Aphanocapsa sp.* i d'hifes de fong.

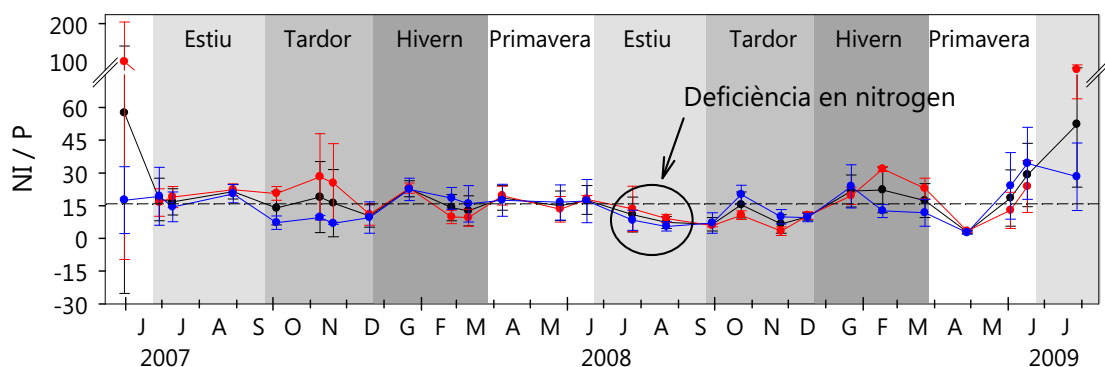


Figura 3.26. Sèrie temporal de la proporció entre el nitrogen inorgànic dissolt i el fòsfor inorgànic dissolt. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. La línia discontinua marca la proporció 16:1 de Redfield.

Tot i això les capes superficials de l'època d'estratificació no sempre estan poc habitades per diatomees i dominades per formes mòbils o petites. Hi ha una sèrie de mostrejos en que destaca la presència de diatomees, però en cap cas no arriben mai a les abundàncies del bloom primaveral. Aquests mostrejos són els realitzats els dies 29 d'agost del 2007, 17 de juny del 2008 i 25 de juliol del 2008, corresponents a campanyes PUDEM; i el 13 de juliol del 2009 i el 6 d'agost del 2009 de les campanyes EMI. *Chaetoceros spp.* sempre hi és present i en alguns casos també hi ha *Pseudo-nitzschia gr. delicatissima*, *Dactylosolen fragilisimus* o *Leptocylindrus danicus*.

Margalef (1969) ja detecta aquest tipus de proliferacions de diatomees a l'estiu davant de Barcelona, igual que Gómez & Gorsky (2003) a la badia de Villefranche-sur-Mer. Bustillos-Guzmán et al. (1995) les associen a fenòmens ventosos forts que poden injectar nutrients en les capes superficials d'aigua al

trencar l'estratificació de la columna d'aigua. En els mostrejos esmentats pot ser el resultat d'una combinació de vents tèrmics (brises marines típiques d'estiu), amb aportacions de nutrients procedents d'escorrentia superficial, ja que els dies anteriors hi va haver episodis de brises, tempestes i pluges dependent de la campanya (Meteocat 2012).

Les mostres corresponents a les HCNBL estan situades a prop del centre de la representació gràfica de l'ACC. Segons els valors assolits dels eixos de l'ACP, es tracta d'aigües que presenten certs nivells de nutrients i de turbulència amb una presència important sobretot de diatomees i també de coccolitoforals i bacteris. Els dinoflagel·lats, tot i que en algunes ocasions presenten abundàncies més elevades que en la capa superficial, en cap cas estan per sobre de les diatomees o els coccolitoforals. *Prochlorococcus* i *Synechococcus* no presenten cap tendència clara en aquestes estructures.

Però en el centre del gràfic de l'ACC no estan únicament aquestes mostres de les HCNBL, sinó que també si poden localitzar mostres fondes de l'època d'estratificació que no formen part d'aquestes estructures productives. Això implica que les espècies que es localitzen en aquesta zona del gràfic no són exclusives de les HCNBL. És a dir, que les espècies que competiran pels recursos disponibles i que generaran aquests màxims de Cl-a seran aquelles que es trobin situades en el lloc i el moment adequat.

En les HCNBL, les espècies més representades són *Chaetoceros spp.* i *Emiliania huxleyi*. En ambdós casos es tracta d'espècies que són identificades de manera més o menys constant al llarg de l'any, però que les abundàncies màximes s'han registrat en les HCNBL. Aquestes abundàncies són de 10^6 cèl·lules l^{-1} per *Chaetoceros spp.* i $2 \cdot 10^5$ cèl·lules l^{-1} per *Emiliania huxleyi*. S'han trobat en quasi totes les HCNBL mostrejades. Hi ha estudis que també identifiquen aquestes espècies amb abundàncies considerables en el MPC (Estrada et al. 1993) i en la zona costanera de Barcelona (Estrada 1980).

En menor mesura, però que és força recurrent, hi ha *Pseudo-nitzschia spp.* que en alguns mostrejos arriba quasi a 10^5 cèl·lules l^{-1} però en altres no hi és gaire present. Aquestes poblacions de *Pseudo-nitzschia spp.* a vegades són dominades pel grup *seriata* i a vegades pel grup *delicatissima*.

Cal esmentar que en el conjunt d'aquests dos grups s'hi inclouen espècies que es consideren algues potencialment tòxiques. En conseqüència, és possible que en les abundàncies en que es va trobar *Pseudo-nitzschia spp.* hi hagi hagut

algun episodi de toxicitat en les aigües costaneres de Barcelona, tant en el període del bloom primaveral com en les HCNBL.

Hi ha varies espècies de diatomees que van apareixent en els diferents mostrejos realitzats a les HCNBL. Tot i que no tenen abundàncies molt elevades, n'hi ha que són de mida força gran. Per tant, a nivell de biomassa tenen certa rellevància. És el cas de *Lauderia anulata*, *Rhizosolenia alata*, *Guinardia flaccida*, *Leptocylindrus danicus*, *Dactylosolen fragilissimus* i *Dactylosolen phuketensis*.

Tot i que les espècies identificades en les HCNBL també es poden localitzar en el MPC (Estrada 1985a; Estrada et al. 1993; Margalef and Estrada 1987), el procés que genera la composició de la comunitat de fitoplàncton d'aquestes dues estructures productives és aparentment diferent. En el MPC és més casuístic en el sentit que només aquells individus que es trobin en les proximitats de la termoclina podran formar-ne part. Però aquest fet és una qüestió d'atzar ja que el fitoplàncton, sobretot les formes no mòbils com les diatomees, es trobaran difoses en el medi i aniran sedimentant o ascendint degut a fenòmens turbulents locals. Aquests fenòmens turbulents són els que generaran aquesta proliferació local ja que també produiran l'enriquiment puntual de nutrients en el MPC. En les HCNBL no serà ben bé així. El fitoplàncton també sedimentarà però s'acumularà en el fons. Aleshores, en el moment en que es doni la resuspensió d'aquest sediment, els individus tornaran a estar en el medi adient i podran desenvolupar-se de nou per formar la comunitat de fitoplàncton de la HCNBL. Així, el sediment actua com un "banc de llavors".

L'abundància bacteriana en les HCNBL sol tenir nivells més elevats que en les capes superficials. Segurament és degut a que en les HCNBL s'hi pot acumular matèria orgànica dissolta que pot servir de substrat a les poblacions bacterianes.

Intentar analitzar amb més precisió si aquestes estructures segueixen alguna mena de distribució interna és complicat. Es necessitaria un mostreig més intensiu i precís per esbrinar-ho. L'únic que es pot arribar a apreciar és que una mateixa HCNBL presenta una estructura i composició específica semblant en tot el seu conjunt i diferent de la capa més superficial. Però en canvi les diferents espècies que la formen no presenten la màxima abundància de cèl·lules ni en la mateixa profunditat ni en la mateixa distància a la costa indicant una dinàmica interna d'aquestes estructures. Per exemple, en l'estació *h* del mostreig realitzat el dia 6 de juny del 2007 tenim que a la part superior de la HCNBL (30m de profunditat) *Rhizosolenia alata* presenta el seu màxim d'abundància. En canvi, a

35m de profunditat són *Emiliana huxleyi*, *Leptocylindrus danicus*, *Pseudo-nitzschia spp.* i *Thalassionema spp.* les espècies que presenten el seu màxim. I a 40m de profunditat és *Chaetoceros spp.* i una altra vegada *Thalassionema spp.* les espècies que presenten el seu màxim d'abundància (figura 3.27a).

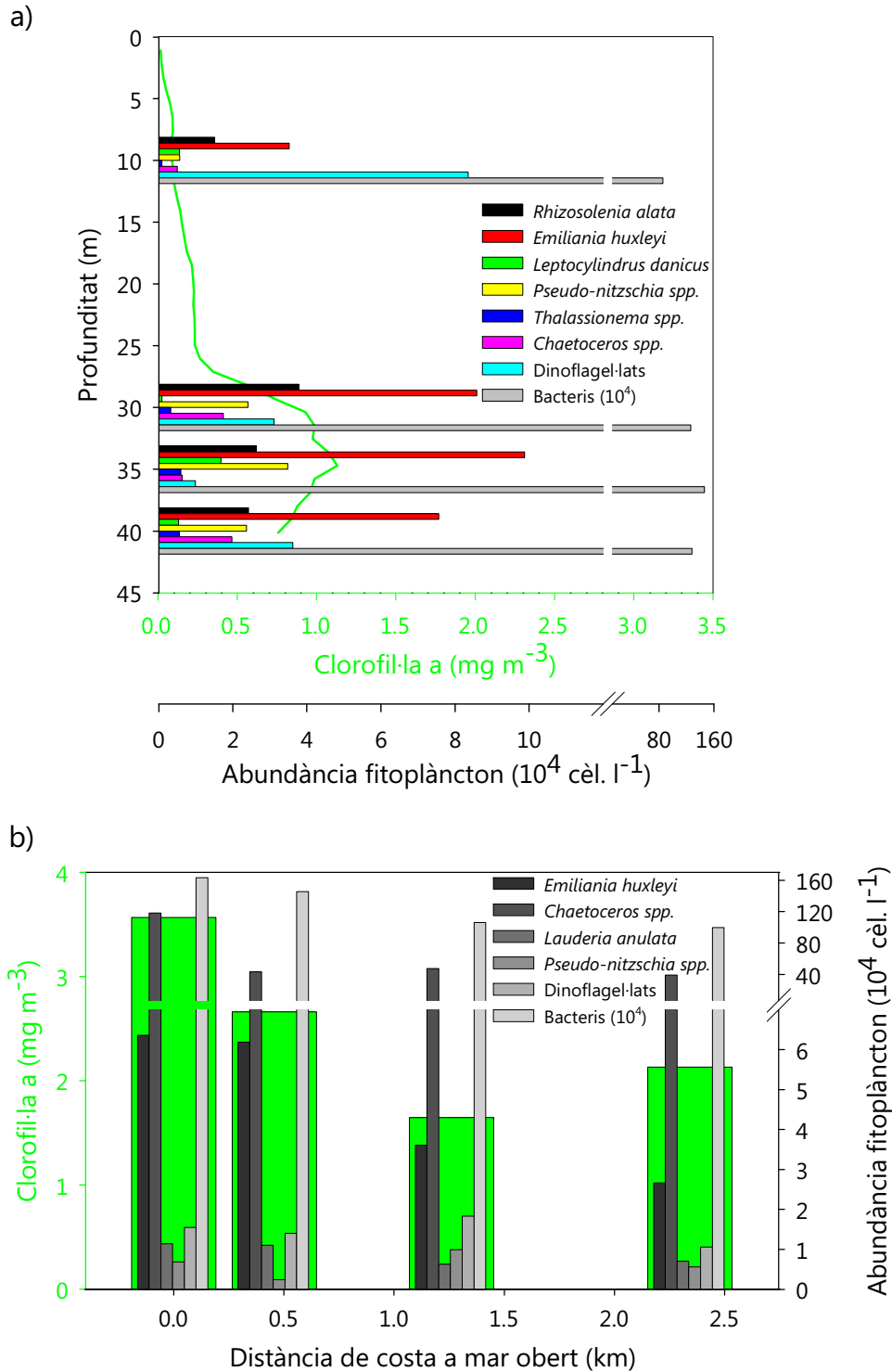


Figura 3.27. Distribució de la concentració de clorofil·la a juntament amb l'abundància de determinats grups o espècies del plàncton del perfil (a) h.060607 i de la capa situada a 21m de profunditat (b) 060809.21.

Com a exemple de la distribució horitzontal, hi ha la capa mostrejada a 21m de profunditat de la campanya realitzada el 6 d'agost del 2009. L'espècie *Emiliana huxleyi* i els bacteris presenten el seu màxim d'abundància en l'estació més propera a la costa i després va disminuint a mesura que s'allunya. En canvi, *Chaetoceros spp.* i *Lauderia anulata* presenten el seu màxim en l'estació propera a la costa però després decreixen les seves abundàncies i és mantenen més o menys constants. *Pseudo-nitzschia spp.* presenta el seu màxim d'abundància en una estació allunyada de la costa (Figura 3.27b). Per tant, sembla que aquestes estructures presenten una organització interna pròpia que les fa heterogènies.

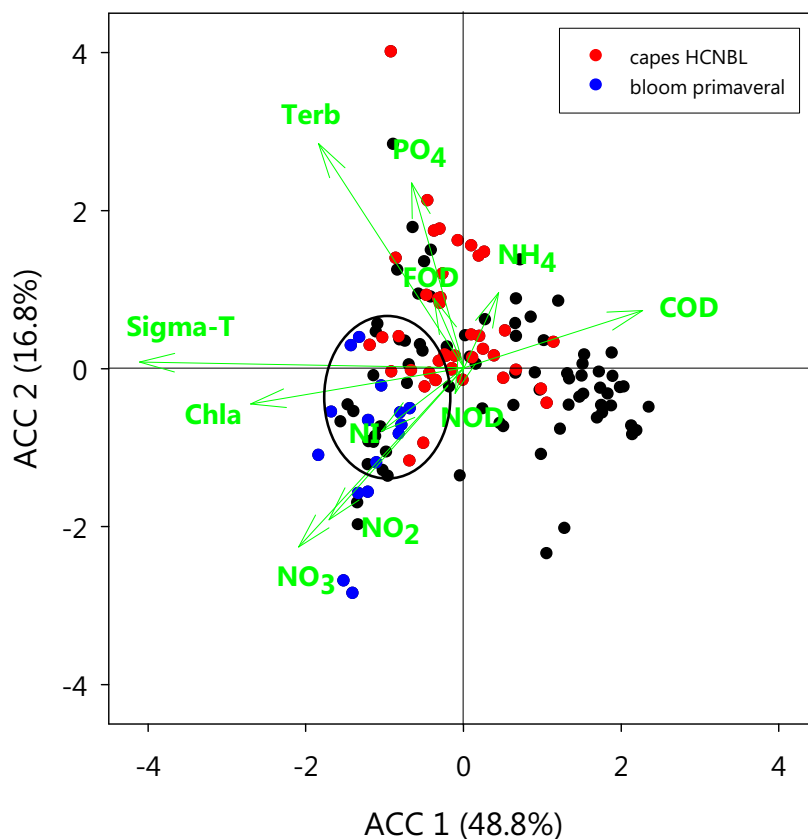


Figura 3.28. Distribució de les mostres en els eixos ACC1 i ACC2 de l'anàlisi de correspondències canòniques. En cada eix, entre parèntesi hi ha el percentatge de la variabilitat total explicada. El cercle marca la zona on coincideixen mostres de les HCNBL amb mostres del bloom primaveral.

En l'anàlisi ACC, les mostres corresponents a l'època de bloom primaveral i les mostres corresponents a les HCNBL convergeixen i coincideixen en una zona concreta de la representació gràfica dels eixos. Això implica que tant els blooms primaverals de la zona costanera de Barcelona com les estructures HCNBL en certes ocasions comparteixen característiques semblants. Segons aquesta

anàlisi, les característiques comunes són una densitat elevada de l'aigua, una concentració de Cl-a i de nutrients alta, principalment nitrat i fosfat i certs nivells de terbolesa (Figura 3.28). En quant a composició específica presenten les diatomees *Lauderia anulata*, *Thalassionema spp.*, *Cylindrotheca closterium*, *Chaetoceros spp.*, *Pseudo-nitzschia spp.* i *Rhizosolenia spp.*

3.4. Conclusions.

En l'ecosistema costaner del litoral de llevant de Barcelona, al llarg de l'any el fitoplàncton presenta els mateixos pics de Cl-a principals que l'ecosistema de mar obert del Mediterrani. Aquests són el bloom primaveral a finals d'hivern o principis de primavera i l'existència d'un altre bloom durant la tardor. Però al mateix temps, també presenta certes peculiaritats degut a la seva situació costanera, al costat d'un nucli de població important com és la ciutat de Barcelona. Les principals irregularitats són degudes o bé als episodis de pluja i escorrentia superficial, que s'ha vist que poden diluir la concentració de Cl-a; la resuspensió de sediments i partícules orgàniques i l'abocament d'aigües residuals que poden aportar nutrients al medi.

Tot i que aquests dos últims fenòmens es poden produir al llarg de tot l'any, el seu efecte es veu evident sobretot durant l'època d'estratificació. El gradient vertical de densitat evita que els nutrients procedents de l'emissari submarí o els nutrients i partícules procedents de la resuspensió de sediments difonguin per la columna d'aigua. D'aquesta manera queden confinats en les capes properes al sediment i això desemboca en una proliferació de fitoplàncton i Cl-a. Aquestes estructures són les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a. Aquestes capes tenen semblances als màxims profunds de clorofil·la que es donen a mar obert, però hi ha algunes característiques que les diferencien. Aquestes diferències són degudes precisament a la influència de la resuspensió del sediment i partícules orgàniques i a l'abocament d'aigües residuals procedents de l'emissari submarí.

Les HCNBL es situen sobre el sediment i en algun punt es poden bifurcar, una de les capes pot resseguir el sediment i l'altre se'n desenganxa. Aquest punt sembla produir-se en aquelles capes d'aigua que presenten més estabilitat, de manera que la terbolesa i la Cl-a s'hi desplacen.

La presència d'aquestes estructures tindrà la seva influència en diferents característiques de l'aigua, com són la concentració de Cl-a i l'abundància i

composició del plàncton, els nivells de terbolesa, el percentatge de saturació d'oxigen, la producció primària fitoplanctònica, etc. Però la variabilitat i distribució d'aquestes característiques dependrà de la capa en qüestió.

No presenten les mateixes característiques aquelles capes que van resseguir el fons, les quals poden presentar diferents taques de Cl-a i terbolesa i que en alguns casos tenen valors de percentatge de saturació d'oxigen baixos, que les que se'n desenganxen i es distribueixen per una capa més estable, les quals presenten el màxim de Cl-a i terbolesa en el punt de contacte amb el sediment, i després van disminuint la seva concentració cap a mar obert, sempre i quan no hi hagi la influència directa d'aigua procedent de l'emissari submarí que pot alterar aquests gradients.

La distribució vertical de les variables també difereix entre les HCNBL mostrejades en aquest estudi. En alguns casos el màxim de terbolesa i de Cl-a es troben situats al mateix nivell, mentre que en altres casos el màxim de terbolesa està situat per sota del màxim de Cl-a i per sobre d'aquests dos hi ha el màxim del percentatge de saturació d'oxigen i de producció primària fitoplanctònica.

En les HCNBL, comparat amb la resta de la columna d'aigua, hi ha més predominança d'una xarxa tròfica clàssica, amb fitoplàncton de mida més gran. Aquesta característica és comuna al MPC d'aigües de mar obert. Això afavorirà que la matèria orgànica s'exporti de l'ecosistema i per tant s'eliminarà una part important dels nutrients procedents de l'emissari submarí i de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques.

En les capes d'aigua superficials de l'època estratificada i durant l'hivern del 2010 en que s'ha estudiat l'estructura de mides, incloent el bloom primaveral, ha predominat més la xarxa tròfica microbiana, de manera que s'ha afavorit més el reciclatge *in situ* de la matèria orgànica.

Aquesta estructura de mides també s'ha vist reflectida en la composició específica de la comunitat de fitoplàncton. En les HCNBL s'ha observat la presència de fitoplàncton de mida gran, sobretot de diatomees, mentre que en les mostres de superfície de l'època d'estratificació i durant el període d'hivern i de bloom primaveral, tot i que les diatomees també estaven presents, el fitoplàncton de mida petita com dinoflagel·lats o nanoflagel·lats han assolit més protagonisme.

Els resultats de l'estudi de grans grups de fitoplàncton i bacteris a través de l'ACP ha permès fer un símil amb les conclusions a les quals va arribar Margalef (1978) en el seu treball sobre les diferents formes de vida del fitoplàncton. La novetat és la introducció de les fraccions de picofitoplàncton, és a dir, els *Synechococcus*, els *Prochlorococcus* i els piceoeucariotes; i dels bacteris.

L'anàlisi de l'ACP ha permès utilitzar les espècies de fitoplàncton com a indicadors biològics i esbrinar característiques de nutrients i turbulència del medi d'una forma sintetitzada. Les HCNBL s'han caracteritzat per haver presentat uns nivells de turbulència i nutrients elevats, igual que durant l'hivern del 2008 i del 2010. Però segons les puntuacions dels eixos, també es pot confirmar que a l'hivern del 2008 la turbulència i/o nutrients han estat superiors que a l'hivern del 2010. Les capes superficials de l'època d'estratificació en general han presentat nivells de nutrients i turbulència baixos.

S'ha observat com es distribueixen les diferents espècies al llarg de l'any i quines tenen preferències per determinades condicions ambientals. A finals de tardor i principis d'hivern, just quan la columna d'aigua s'ha enriquit de nutrients degut a la barreja vertical, els piceoeucariotes han dominat les poblacions fitoplanctòniques. Des de mitjans d'hivern i principis de primavera i també en les HCNBL a l'estiu, les diatomees han agafat el protagonisme. En la comunitat de diatomees s'ha pogut comprovar com les espècies que s'hi poden trobar van canviant d'un any a l'altre. En les aigües superficials d'estiu generalment han dominat dinoflagel·lats i nanoflagel·lats. Tot i això, també hi ha hagut moments en que les diatomees han dominat les capes superficials durant aquesta època. Segurament ha estat degut a episodis d'enriquiment puntual de nutrients. *Synechococcus* i *Prochlorococcus* han presentat les abundàncies més elevades en els períodes més pobres en nutrients, és a dir, entre mitjans d'estiu i principis de tardor. Els bacteris han destacat sobretot en el període del postbloom primaveral, segurament degut al processament de la matèria orgànica produïda durant el bloom de primavera; i en les HCNBL, on hi ha una gran quantitat de matèria orgànica dissolta per processar.

S'ha pogut comprovar la influència de les aigües procedents de la desembocadura del riu Besòs, amb la identificació d'espècies d'aigua dolça com són cianòfits o clorofícies; i s'ha observat la presència d'algues potencialment tòxiques, amb abundàncies considerables, presents tant en el bloom primaveral com en les HCNBL.

Capítol 4

Nutrients orgànics, inorgànics, dissolts i
particulats

Resum.

En aquest capítol s'han caracteritzat els nutrients inorgànics i orgànics, dissolts i particulats de l'ecosistema costaner del litoral de llevant de Barcelona, centrant l'atenció en les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL). Per assolir-ho s'han analitzat les mesures de concentracions dels diferents nutrients i les proporcions entre ells.

Els nutrients de l'ecosistema estudiat mostren una elevada influència de les característiques costaneres pròpies que són: els episodis de pluja acompanyats d'escorrentia superficial, la resuspensió de sediments i partícules orgàniques i l'abocament d'aigües residuals a través de l'emissari submarí. És complicat diferenciar quin o quins d'aquests elements intervé en un determinat moment. El resultat final és un enriquiment crònic de nutrients de l'ecosistema, sobretot en amoni procedent de l'emissari submarí.

Aquest fet diferencia l'ecosistema estudiat dels ecosistemes de la badia de Blanes o de les aigües més oceàniques del Nord-Oest del Mediterrani, que són més pobres en nutrients i amb l'amoni pràcticament indetectable.

Aquest excés de nitrogen genera una limitació general de fòsfor en l'ecosistema que defineix les proporcions entre les diferents formes de nutrients. El nitrogen orgànic dissolt es troba en excés ja que hi ha una aportació constant de nitrogen al medi i la seva remineralització no és avantatjosa. El contrari succeeix amb el fòsfor orgànic, que presenta unes proporcions inferiors al fosfat o al nitrogen particulat indicant una escassetat de fòsfor en el medi i una ràpida remineralització.

Les HCNBL han mostrat una heterogeneïtat en la distribució de nutrients. En general, han presentat un gradient de nutrients de més a menys concentrat des del punt en contacte amb el sediment cap a mar endins o en sentit vertical. Però aquest gradient es pot veure alterat per la intrusió d'aigua procedent de l'emissari submarí. L'amoni és un element important en aquestes capes. Aquest fet les diferencia dels MPC, on l'amoni sol presentar-se en capes d'aigua més profundes, allunyades d'aquestes estructures.

La proporció de nutrients particulats en les HCNBL, en general, presenten una comunitat de fitoplàncton més adaptada al creixement exponencial. A la resta de la columna d'aigua a l'estiu i durant el període estudiat entre l'hivern i la primavera, la comunitat de fitoplàncton està adaptada a captar i emmagatzemar nutrients degut probablement a la limitació general de fòsfor en el medi.

4.1. Introducció.

Les aigües de mar obert del Mediterrani estan considerades com un sistema oligotròfic, però el mar Mediterrani està lluny de ser uniformement pobre en nutrients (Estrada 1996). La seva marcada estacionalitat dóna lloc a l'hivern a una entrada de nutrients oxidats a la zona fòtica procedents de capes més fondes. Aquest fenomen es dóna de forma generalitzada en tot el Mediterrani. Un cop comença l'estabilització i l'estratificació de la columna d'aigua aquests nutrients inorgànics són consumits ràpidament pel fitoplàncton. Un cop exhaurits, la dinàmica de nutrients de la capa fòtica depèn principalment de la regeneració de nutrients, associada a l'activitat bacteriana i l'excreció per part del zooplàncton (Estrada 1996; Estrada et al. 1985; Siokou-Frangou et al. 2010). També hi ha una sèrie de processos de mesoescala que produeixen injeccions de nutrients a la capa fòtica. Aquests mecanismes poden ser fronts, zones de divergència o afloraments d'aigües profundes (Estrada 1996; Estrada et al. 1985; Morel and André 1991).

La dinàmica de nutrients en els ecosistemes costaners és diferent. En la zona del litoral de llevant de Barcelona depèn de la complexa interrelació entre els diferents factors que poden alterar la concentració de nutrients en aquest ecosistema. Aquests factors principalment són la precipitació, la desembocadura del riu Besòs, l'emissari submarí, la resuspensió de sediments i partícules orgàniques i la barreja vertical d'hivern. Cadascun d'ells presenta unes característiques de concentració de nutrients i de periodicitat del fenomen diferenciades que pot ajudar a identificar-los.

	Promig \pm D.E.	Mínim	Màxim
Cabal ($\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$)	348 500 \pm 25 760	285 000	396 000
NH ₄ (μM)	2 068 \pm 924	457	3 264
PO ₄ (μM)	87 \pm 16	63	110
NH ₄ /PO ₄	24.4 \pm 11.9	4.7	44.7

Taula 4.1. Resum de les dades mensuals de diferents paràmetres de l'aigua que surt de l'emissari submarí. Aquestes dades comprenen els períodes entre maig i octubre del 2009 i entre juny i desembre del 2010 (Font: Agència Catalana de l'Aigua).

La barreja vertical d'hivern es produeix puntualment i aporta sobretot nutrients dissolts oxidats (nitrat i fosfat). L'emissari submarí del Besòs realitza una aportació crònica al llarg de tot l'any i sobretot aboca aigües riques en amoni,

procedents de la planta de tractament d'aigües residuals del Besòs (taula 4.1). La desembocadura del riu Besòs és una font més o menys continua de nutrients tan orgànics com inorgànics, particulats i dissolts. Aquesta entrada procedent del riu Besòs es veu accentuada puntualment per episodis forts de precipitació, característics del clima Mediterrani, que produeixen avingudes fortes d'aigua (Guadayol et al. 2009). La precipitació també pot aportar nutrients a l'ecosistema mitjançant la deposició de la pols atmosfèrica present (Lekunberri et al. 2010). Per últim hi ha el flux de nutrients provinents del sediment que pot estar associat a la resuspensió de sediments i partícules orgàniques o a la difusió d'aigua intersticial enriquida. Ambdós fenòmens poden aportar tant nutrients orgànics com inorgànics i es poden produir al llarg de tot l'any.

Tots aquests fenòmens modifiquen la dinàmica de nutrients de l'ecosistema costaner de Barcelona, però segurament el seu efecte no és el mateix al llarg de l'any. No té el mateix efecte una entrada de nutrients produïda en els mesos d'hivern, quan la columna d'aigua està barrejada i homogeneïtzada, que en els mesos d'estiu, quan la columna d'aigua està estratificada i ben compartimentada en capes.

A més a més, durant el període d'estratificació hi ha la presència de les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL), que són unes estructures productives molt actives (capítol 3 i 6).

Una manera de traçar la pista d'aquests fenòmens és analitzar quines proporcions de les diferents formes de nutrients presenten. Aquestes proporcions s'han utilitzat sovint com a traçadors de masses d'aigua i com a marcadors efectius dels diferents processos biogeoquímics que es donen en el mar (Sterner et al. 2008). Generalment, com a referència dels nutrients particulats, tant de la fracció viva com dels detritus, s'ha agafat la proporció Carboni:Nitrogen:Fòsfor (C:N:P) = 106:16:1 de Redfield. Agafant aquesta proporció com a referència és interessant estudiar la desviació local que presenta en les diferents formes dels nutrients. Per exemple, les aigües fondes del mar Mediterrani presenten una limitació de fòsfor inorgànic que esbiaixa la seva proporció respecte el nitrogen inorgànic (N:P) a valors superiors de 16:1 (Siokou-Frangou et al. 2010). Un altre exemple és la proporció dels nutrients orgànics dissolts. Aquests es desvien bastant de la proporció de Redfield, sobretot pel que fa al carboni (Butler et al. 1979; Jackson 1988; Jackson and Williams 1985; Vidal et al. 1999).

L'objectiu d'aquest capítol és estudiar l'evolució del carboni, nitrogen i fòsfor en la zona costanera de Barcelona posant èmfasi en les HCNBL. S'han analitzat tant les formes orgàniques i inorgàniques dissoltes, com les formes orgàniques particulades. També s'ha intentat comprendre l'efecte que tenen els diferents fenòmens que influeixen la concentració de nutrients en la zona d'estudi. Els resultats obtinguts s'han comparat amb altres treballs realitzats en el mar Mediterrani.

4.2. Resultats.

En la taula 4.2 hi ha un resum de les concentracions dels nutrients mesurats en aquest estudi. Els nutrients inorgànics van presentar un coeficient de variació molt elevat en la seva concentració. L'amoni, amb un 150.4%, va ser el més destacat. Aquest nutrient va presentar el promig de concentració més alt de tots els nutrients inorgànics dissolts, amb un valor màxim que va arribar als 13.7 μ M. El mínim de coeficient de variació es va mesurar en el fosfat, amb un 74.1%.

	promig \pm D.E. (μ M)	min (μ M)	max (μ M)	C.V. %
NI	2.09 \pm 2.30	0.065	17.19	110.0
NO ₃	0.61 \pm 0.72	0.01	4.26	117.7
NO ₂	0.21 \pm 0.19	0.01	1.05	88.4
NH ₄	1.27 \pm 1.91	0.01	13.72	150.4
PO ₄	0.13 \pm 0.09	0.01	0.57	74.1
COD	74.67 \pm 14.74	51.54	144.65	19.7
NOD	5.91 \pm 1.87	0.81	11.40	31.6
FOD	0.07 \pm 0.04	0.03	0.26	48.1
COP	11.93 \pm 4.73	2.97	23.90	39.7
NOP	1.60 \pm 0.71	0.48	4.21	44.5
FOP	0.10 \pm 0.05	0.02	0.27	54.5

Taula 4.2. Resum de les dades de nutrients mesurats en aquest estudi (D.E.: desviació estàndard; C.V.: coeficient de variació (%)).

El coeficient de variació dels nutrients orgànics dissolts va ser bastant més baix, essent el Fòsfor Orgànic Dissolt (FOD) i el Carboni Orgànic Dissolt (COD) els que el van presentar més elevat i més baix, respectivament. Els elements particulats, és a dir, Carboni Orgànic Particulat (COP), Nitrogen Orgànic Particulat (NOP) i Fòsfor Orgànic Particulat (FOP), van presentar un coeficient de variació bastant

semblant entre ells. Tant en els elements orgànics dissolts com en els orgànics particulats la forma del carboni va presentar els valors de concentració més elevats, seguit del nitrogen i en últim lloc del fòsfor.

4.2.1. Distribució dels nutrients dissolts.

En la figura 4.1 i 4.2 es representa la sèrie temporal dels nutrients dissolts inorgànics i orgànics respectivament. El nitrat i el COD van presentar un cicle anual més o menys marcat.

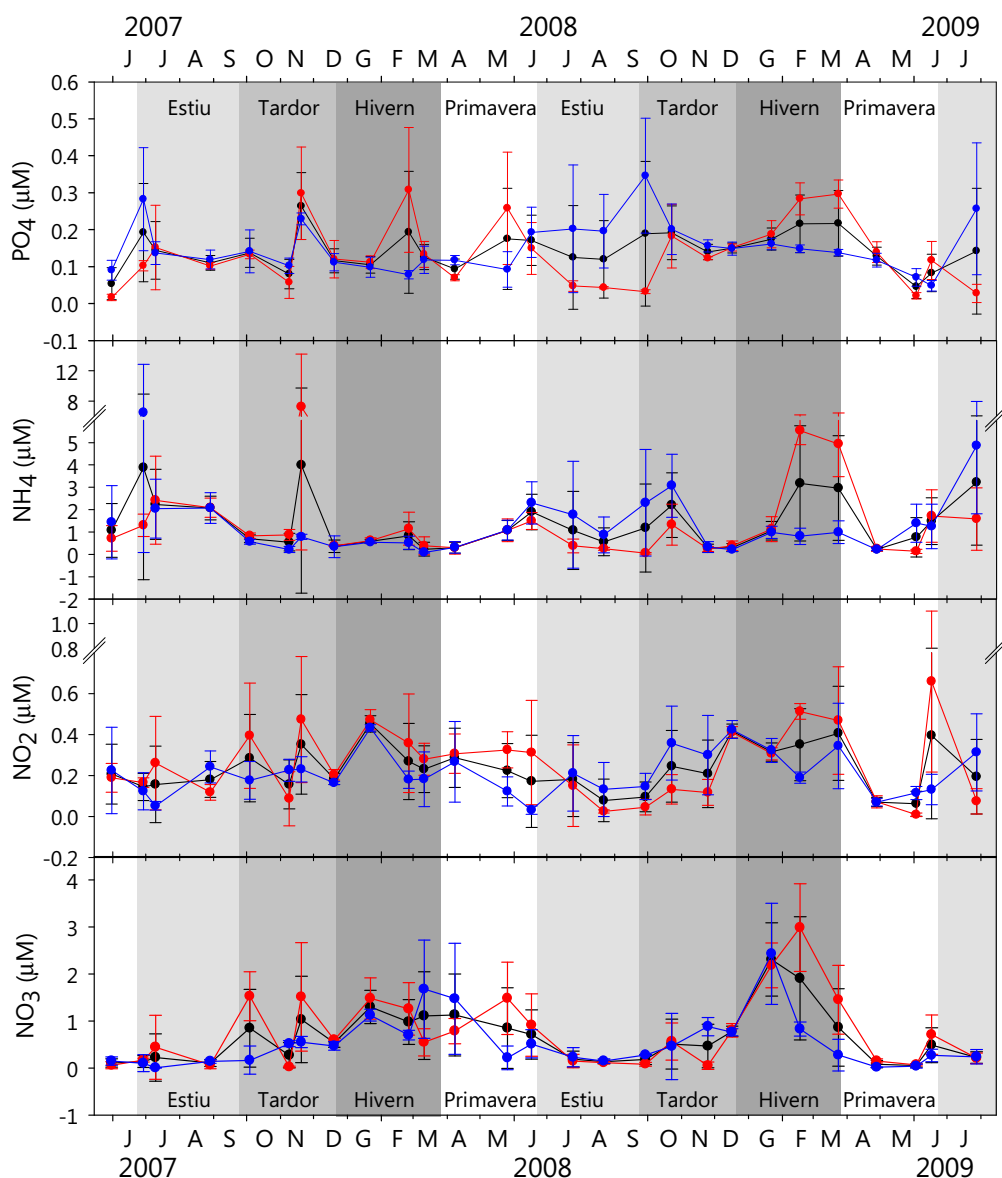


Figura 4.1. Sèrie temporal dels nutrients inorgànics dissolts. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

El nitrat, durant l'estiu o la tardor va presentar els valors de concentració més baixos. Durant la tardor va començar a augmentar la seva concentració arribant al seu màxim durant l'hivern. Aquest màxim va coincidir amb la barreja vertical típica d'aquest període. Després va anar disminuint els seus nivells fins a assolir de nou els valors basals durant l'estiu i la tardor.

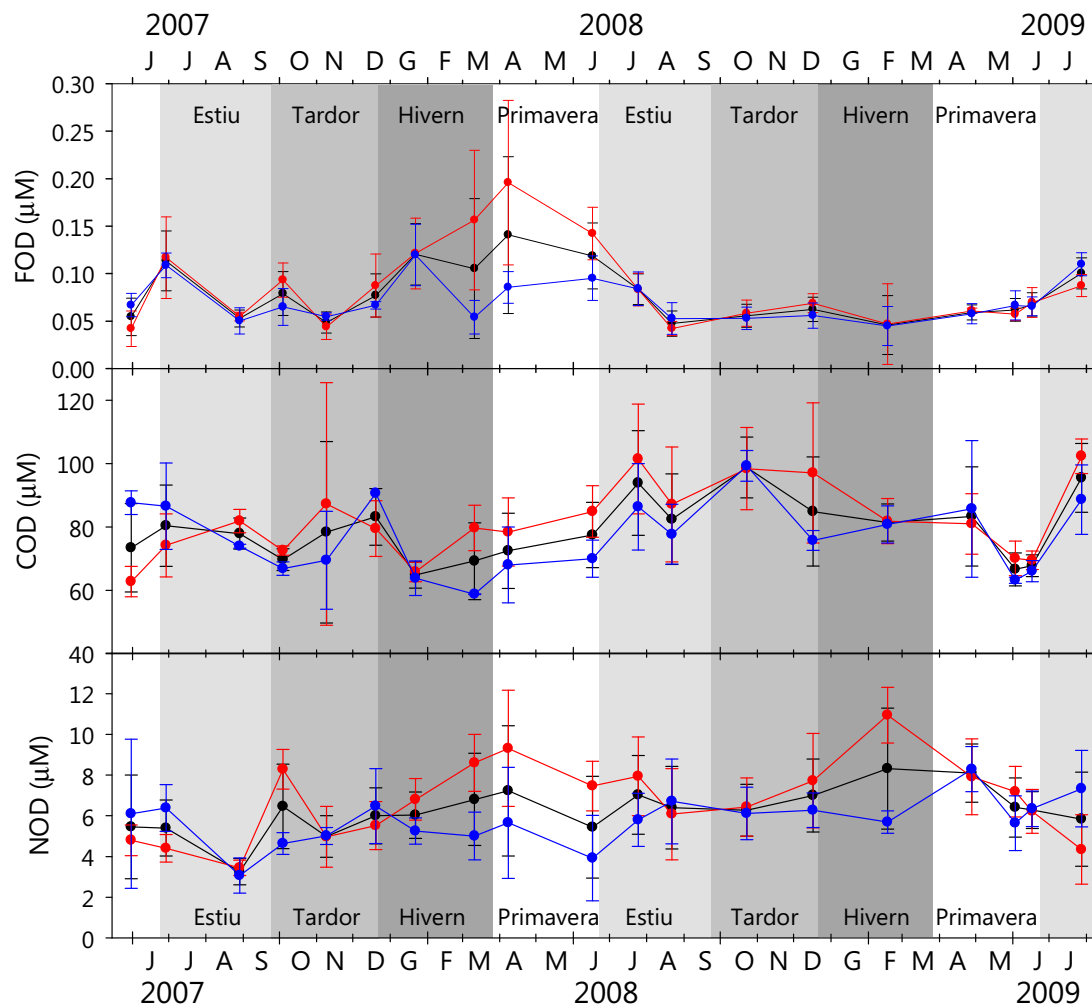


Figura 4.2. Sèrie temporal dels nutrients orgànics dissolts. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

Les dades de COD mostren un cicle anual caracteritzat per un mínim situat a principis d'any, que va coincidir amb el període en el que es va donar la barreja vertical. La resta de l'any el COD es va anar acumulant de nou. Però aquest cicle va presentar certes irregularitats. És el cas de la presència de dos mínims, un a començaments de tardor del 2007 i l'altre a finals de primavera del 2009, que van alterar la dinàmica general.

Tan el nitrat com el COD van presentar una correlació significativa amb la temperatura, la qual té una marcada estacionalitat (NO_3 , $r = -0.43$, $p < 0.001$, $n = 271$; COD, $r = 0.41$, $p < 0.001$, $n = 187$, figura 4.3). La resta de nutrients dissolts aparentment van presentar una evolució anual més erràtica i amb unes correlacions més baixes amb la temperatura (NO_2 , $r = -0.33$, $p < 0.001$, $n = 271$; NH_4 , $r = -0.02$, $p = 0.69$, $n = 271$; FOD, $r = -0.07$, $p = 0.33$, $n = 187$; NOD, $r = -0.03$, $p = 0.71$, $n = 187$). Únicament destacar que en general el NOD presenta els valors més elevats a superfície excepte en algun mostreig en que és igual a superfície i a fons, i a finals de primavera i estiu que a cops és més elevat al fons que a superfície.

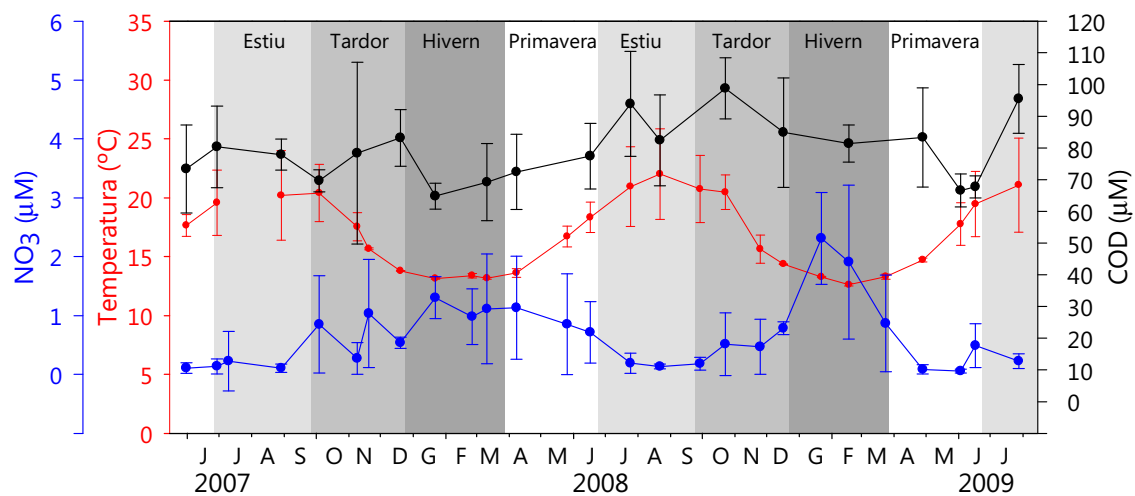


Figura 4.3. Sèries temporals del promig total de cada mostreig de la temperatura (vermell), COD (negre) i nitrat (blau). Les barres mostren la desviació estàndard.

Per veure la relació entre els nutrients dissolts en l'ecosistema s'ha realitzat una Anàlisi de Components Principals (ACP). S'han utilitzat les dades de nutrients dissolts inorgànics i orgànics, la clorofil·la a (Cl-a) i la terbolesa ($n=187$).

L'eix ACP1 explica un 29.4% de la variància. Aquest eix determina principalment l'abundància dels nutrients inorgànics dissolts. La banda positiva senyala les concentracions de nutrients inorgànics dissolts més elevades. L'eix ACP2 explica un 15.8% de la variància i determina l'abundància dels nutrients orgànics dissolts. La banda negativa de l'eix marca les concentracions de nutrients orgànics dissolts més elevades. L'abundància de la Cl-a pot estar relacionada amb concentracions elevades d'elements tan orgànics com inorgànics. La terbolesa no presenta cap tendència clara en aquests dos primers eixos.

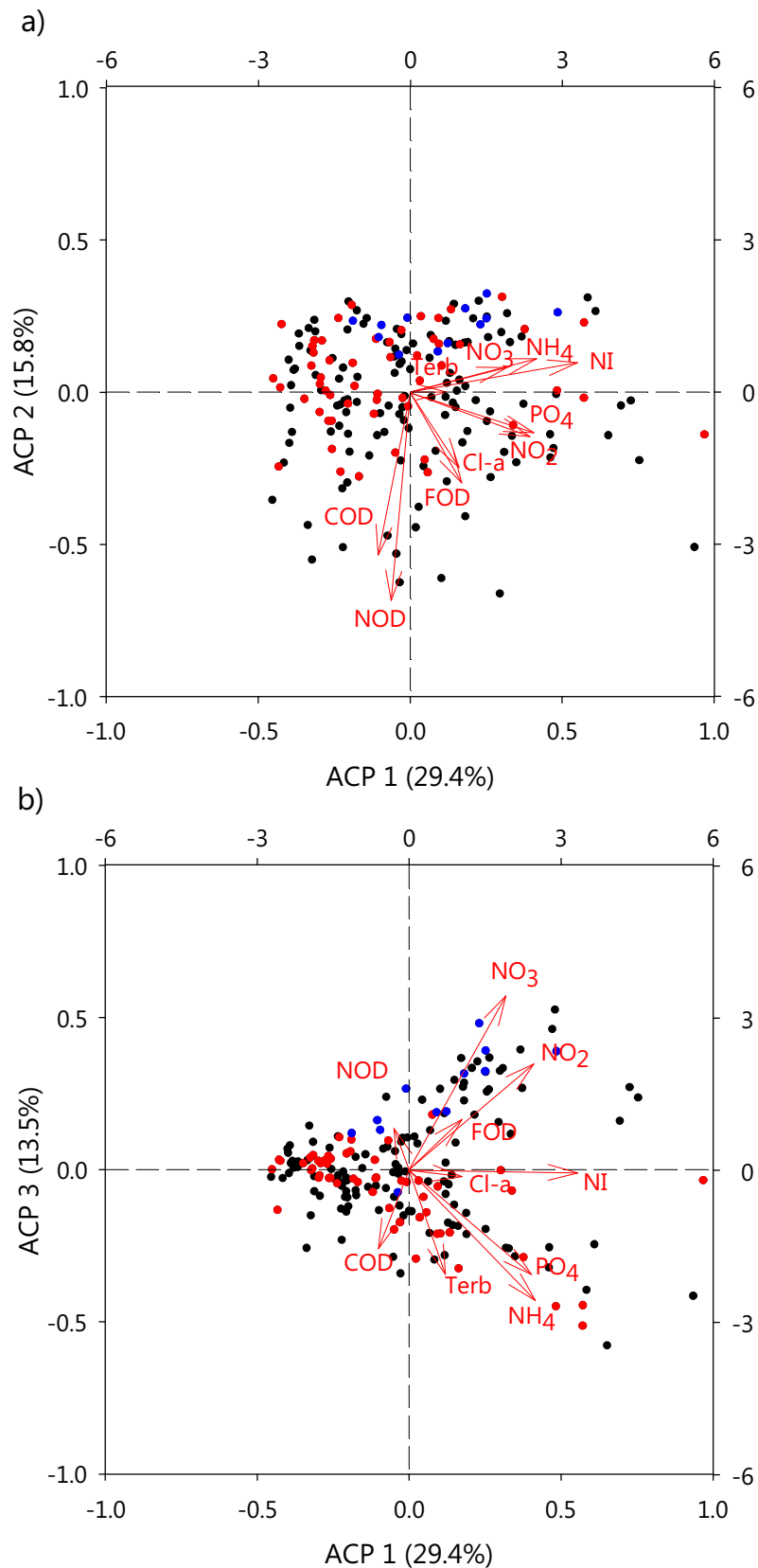


Figura 4.4. Distribució de les variables i les mostres en l'espai determinat per (a) l'eix ACP1 i l'eix ACP2 i (b) l'eix ACP1 i ACP3. En cada eix hi ha la variabilitat total explicada entre parèntesis. En blau i en vermell hi ha representades les mostres de les campanyes EMI d'hivern-primavera i d'estiu, respectivament.

En la figura 4.4a hi ha la distribució de les mostres en l'espai que dibuixen els dos primers eixos. Les mostres formen un ventall amb el seu origen en la zona del gràfic amb valors baixos de tots els paràmetres. A continuació van omplint els espais entre els dos eixos. Les mostres de la campanya EMI d'hivern i de primavera del 2010 només es localitzen en els valors positius de l'eix ACP 2, associat amb valors baixos de nutrients orgànics dissolts. Les mostres EMI d'estiu es distribueixen més àmpliament.

L'eix ACP 3 explica un 13.5% de la variància. El més remarcable d'aquest eix és que separa el nitrogen inorgànic més oxidat, és a dir, el nitrat i el nitrit, del més reduït, l'amoni. El fosfat s'associa amb l'amoni. La Cl-a es situa molt a prop del punt 0 de l'eix i la terbolesa s'associa a la banda de l'amoni i el fosfat (figura 4.4b).

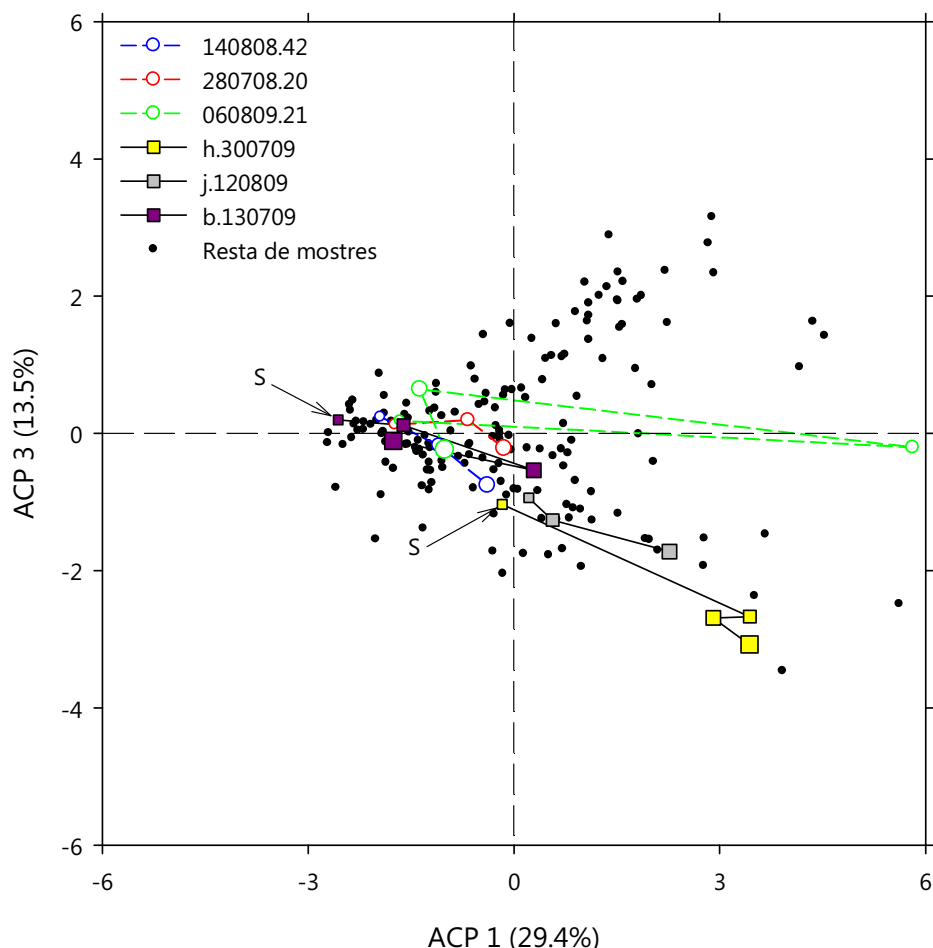


Figura 4.5. Distribució de les mostres en els eixos ACP1 i ACP3. Les mostres representades per un quadrat i unides per una mateixa línia contínua corresponen al mateix perfil vertical. Les mostres representades per un cercle i unides per una mateixa línia discontinua corresponen al mateix transecte. La S indica les mostres de 10m de profunditat, situades fora de les capes HCNBL. En les dades ressaltades, com més fonda o propera a la costa és la mostra, més gran és el símbol.

La distribució de les mostres en el diagrama de l'eix ACP1 respecte l'eix ACP3 forma una punta de fletxa. En l'extrem de la punta es situen les mostres pobres en elements inorgànics. En la branca superior de la fletxa es distribueixen les mostres amb predominança en la concentració de nitrat, associades a les campanyes d'hivern i primavera del 2010. En canvi, en la branca inferior es distribueixen les mostres amb una predominança en la concentració d'amoni i fosfat, associades a les campanyes d'estiu (figura 4.4b).

En la figura 4.5 es ressalten mostres de les campanyes EMI d'estiu d'un mateix perfil o bé d'un transecte realitzat a la mateixa profunditat. Es pot observar com hi pot haver molta variabilitat tant en la vertical com en la horitzontal. En alguns casos hi ha força semblança entre les mostres de tot el perfil o transecte, en altres la mostra superficial és considerablement diferent a la resta, o bé hi ha un gradient de costa a mar obert. Tot i que aquest gradient també pot quedar interromput en algun punt.

4.2.2. Proporcions dels nutrients.

En la figura 4.6 es pot observar els diagrames de dispersió entre els nutrients orgànics particulats. Només es disposa de dades dels mostrejors EMI, realitzats als estius del 2007, 2008 i 2009 i a l'hivern-primavera del 2010. Les proporcions entre els nutrients orgànics particulats COP:NOP:FOP s'ajusten força a la relació 106:16:1 de Redfield. El promig dels quocients és de 139:18:1. Però si es realitza el càlcul del pendent que formen les mostres, el resultat és de 109:16:1, que encara s'ajusta més. Aquesta proporció entre els pendents dels elements particulats no és significativament diferent a la proporció de Redfield.

En la figura 4.7 es pot observar un diagrama de dispersió de la concentració de nitrogen inorgànic dissolt (nitrat + nitrit + amoni) respecte la concentració de fòsfor inorgànic dissolt (fosfat). El promig dels quocients N:P de les mostres és de 19:1, superior a la proporció 16:1 de Redfield dels elements orgànics particulats. Tot i això, s'observa una elevada dispersió dels punts en la figura.

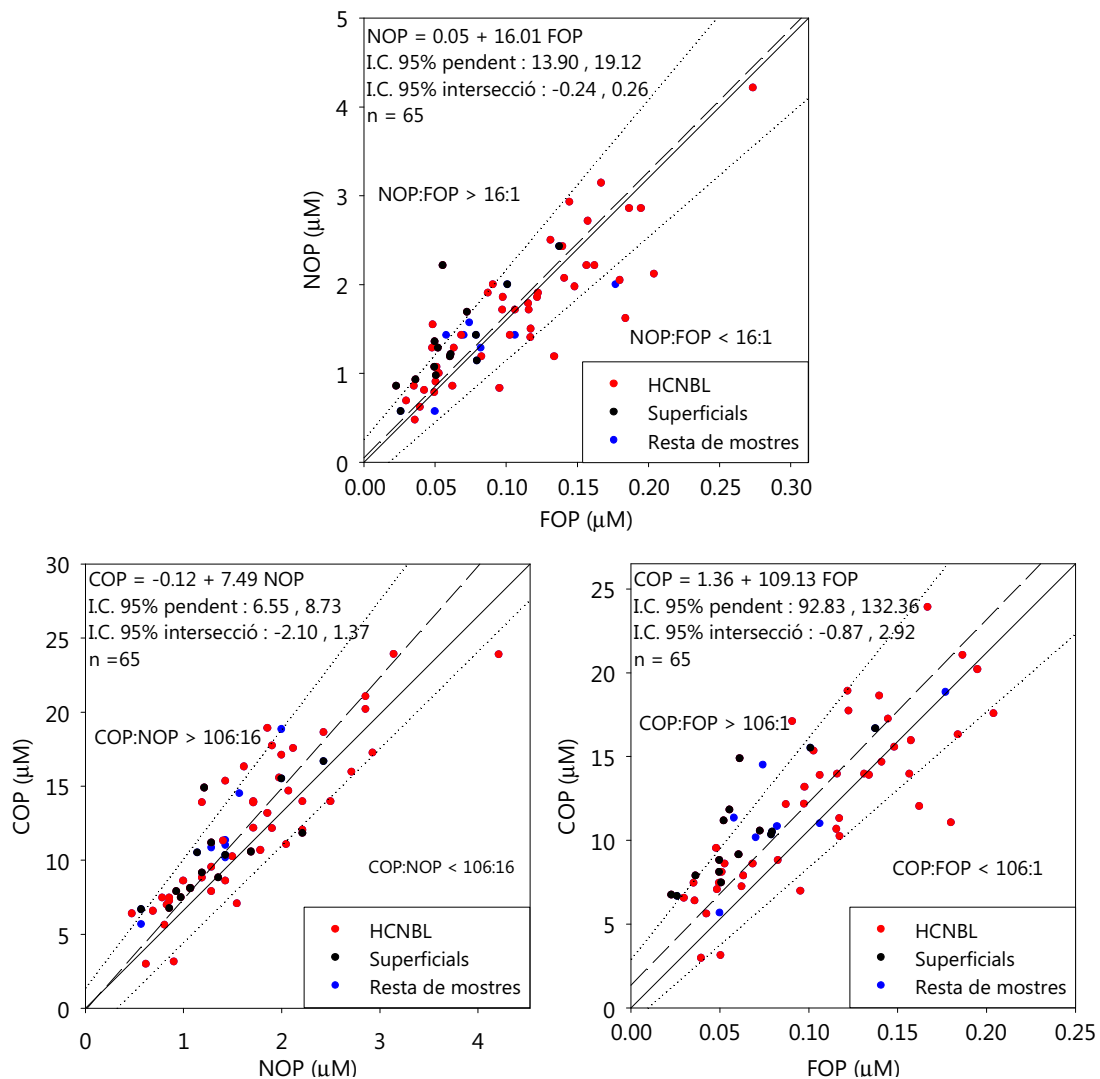


Figura 4.6. Relació entre fòsfor, nitrogen i carboni orgànic particulat de les mostres de les campanyes EMI. La línia contínua marca la proporció de Redfield. La línia discontinua marca el pendent del model II de regressió lineal de les mostres i les línies de punts marquen l'interval de confiança del 95%.

En la figura 4.8 hi ha representats els diagrames de dispersió entre els tres paràmetres de nutrients orgànics dissolts mesurats en aquest estudi. El promig dels quocients COD:NOD:FOD és de 1198:94:1. Aquesta proporció està molt allunyada de la relació de Redfield. Les proporcions amb el FOD són les que es desvien més.

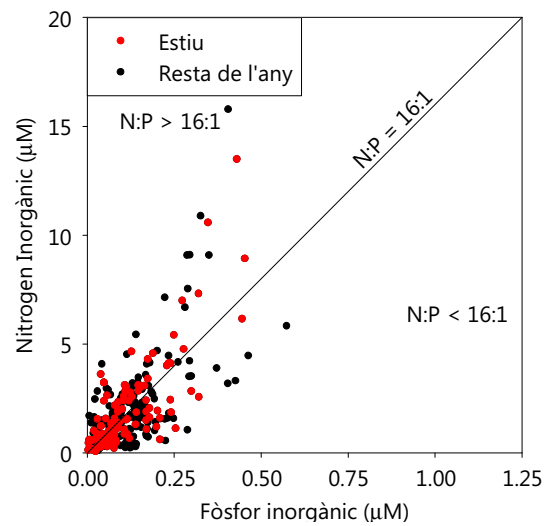


Figura 4.7. Relació N:P de les mostres analitzades en aquest estudi. El nitrogen inorgànic és el resultat de la suma de les concentracions de nitrat, nitrit i amoni.

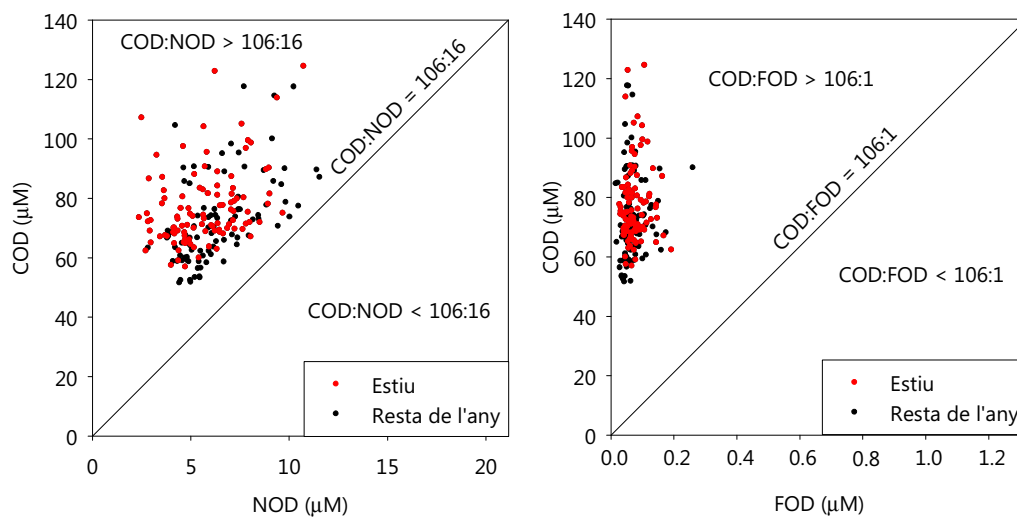
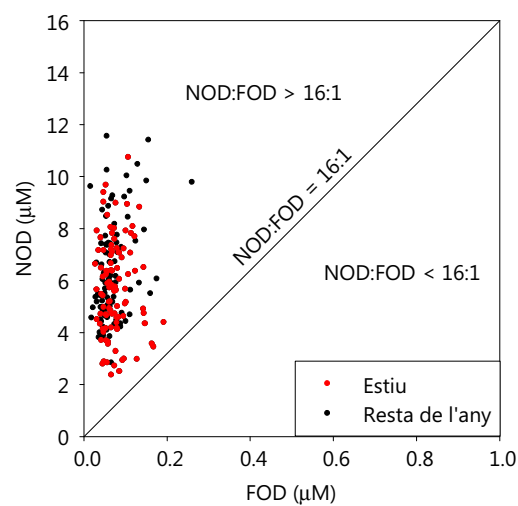


Figura 4.8. Relació entre fòsfor, nitrogen i carboni orgànic dissolt de les mostres analitzades en aquest estudi.

4.3. Discussió.

Durant el període estudiat, els valors de concentració de nutrients a la zona de la costa de Barcelona van ser en general més elevats que en les aigües de la capa fòtica (0~100m) de mar obert del Mediterrani Occidental. Tanmateix, les concentracions de FOD eren bastant semblants, mentre que el nitrat presentava nivells més baixos (taula 4.3; Moutin and Raimbault 2002; Pujo-Pay et al. 2011).

En aquests estudis a mar obert la capa superficial està integrada per aproximadament un centenar de metres. De fet, en el treball de Moutin i Raimbault (2002) s'especifica que en els primers 30m de profunditat les concentracions de fosfat i nitrat estan per sota del nivell de detecció.

Promig (μM)	NI	NO ₃	NO ₂	NH ₄	PO ₄	COD	NOD	FOD	COP	NOP	FOP
Med Occidental ^a	-	1.2	-	-	0.05	-	4.6	0.08	-	0.4	0.02
Med Occidental ^b	1.617	1.54	0.020	0.007	0.05	58.7	4.7	0.06	4.31	0.45	0.022
Badia de Blanes ^c	0.64	-	-	-	0.13	91.94	2.59	0.1	11.17	2.12	0.12
Aquest estudi	2.09	0.61	0.21	1.27	0.13	74.67	5.91	0.07	11.93	1.60	0.10

Taula 4.3. Dades de nutrients mesurades en aigües superficials del Mediterrani occidental, de la Badia de Blanes i en aquest estudi. ^aMoutin & Raimbault 2002, ^bPujo Pay et al. 2011 ^cLucea et al. 2005.

Si es comparen els resultats obtinguts amb les concentracions de les aigües superficials de la veïna Badia de Blanes es pot veure que aquesta última presenta un COD i un FOD més elevat i un NOD més baix (taula 4.3).

Però la diferència principal de l'ecosistema de la costa de Barcelona respecte a aquests ecosistemes esmentats és la concentració d'amoni. El mar obert del Mediterrani i la Badia de Blanes presenten valors molt baixos d'amoni o per sota del nivell de detecció (Lucea et al. 2005; Lucea et al. 2003; Moutin and Raimbault 2002; Pujo-Pay et al. 2011; Vidal et al. 1999). En canvi, en la zona d'estudi del litoral de Barcelona el promig de la concentració d'amoni durant el període estudiat va ser de $1.27 \pm 1.91 \mu\text{M}$.

Les concentracions d'elements orgànics particulats que es van obtenir en el litoral de la costa de Barcelona eren superiors als valors trobats en estudis realitzats en aigües més oceàniques del mar Mediterrani (Copin-Montegut and Copin-Montegut 1983; Lucea et al. 2003; Pujo-Pay et al. 2011) i semblants als valors obtinguts a la Badia de Blanes (Lucea et al. 2005). La variabilitat de les dades d'aquest darrer estudi és menor, degut segurament a que només es va

mostrejar un punt de la capa d'aigua subsuperficial de la Badia de Blanes. En canvi, les mostres recollides en el litoral de llevant de Barcelona provenien de diverses capes d'aigua amb característiques molt diferents.

4.3.1. Distribució dels nutrients dissolts.

Durant el període estudiat, el nitrat i el COD de la costa de Barcelona van evolucionar de forma antiparal·lela (figura 4.3). La barreja vertical que va començar a finals de tardor va permetre l'entrada d'aigua de capes fondes, les quals es caracteritzen per presentar concentracions altes de nitrat i baixes de COD. En conseqüència es va produir una dilució de la concentració de COD i un enriquiment en nitrat.

Això va donar lloc al mínim anual de concentració de COD en la zona costanera. Aquest mínim no va ser el mateix a l'hivern del 2008 que a l'hivern del 2009. Durant el 2008 els nivells de COD que es van acumular en l'ecosistema eren superiors als del 2007 i per tant, la barreja vertical va diluir el COD de diferent manera. En canvi, a l'hivern del 2008, els valors assolits de salinitat van ser més elevats que en el 2009 (38.14UPS i 38.04UPS respectivament). Això implica que probablement es va produir una barreja vertical més profunda a l'hivern del 2008 i per tant un grau de dilució superior que a l'hivern del 2009. En conseqüència, a l'hivern del 2008 es va donar una aportació cap al fons de COD superior a la de l'hivern del 2009.

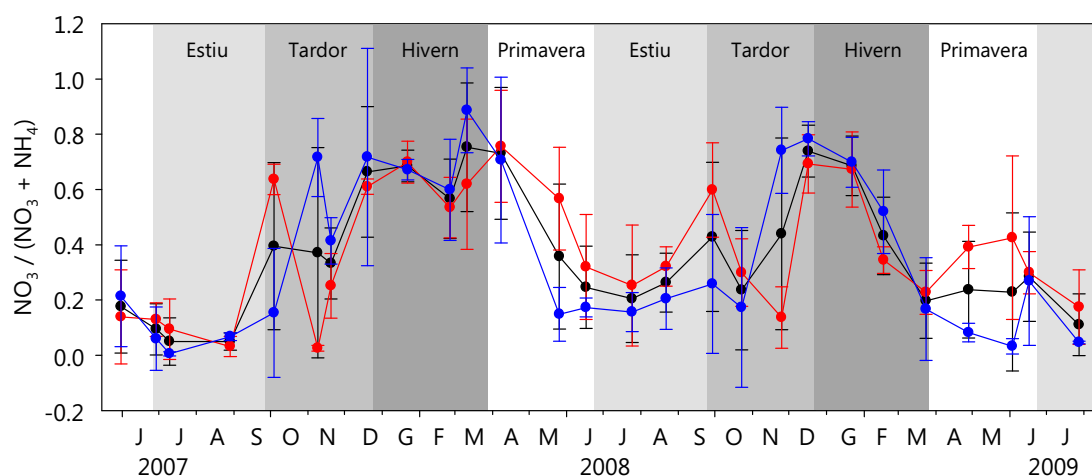


Figura 4.9. Sèrie temporal de la proporció entre la concentració de nitrat i la suma de nitrat i amoni. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

Aquesta dilució produïda per la barreja vertical és la que probablement dona lloc a que en l'anàlisi de components principals, les mostres corresponents als mostrejors de l'hivern i la primavera del 2010 presentin valors positius en l'eix 2 (figura 4.4a). És a dir, que en general presentin concentracions baixes d'elements orgànics dissolts.

L'entrada d'aigua rica en nitrat degut a la barreja vertical segurament també és la responsable de la distribució de les mostres en la representació dels eixos ACP1 i ACP3. Les mostres d'hivern i primavera riques en nitrat es separen de les mostres d'estiu, les quals semblen estar més influenciades per l'amoni (figura 4.4b).

Aquesta predominança del nitrat o l'amoni segons l'època de l'any també es veu reflectida en l'evolució temporal de la proporció entre nitrat i la suma de nitrat i amoni (figura 4.9). Durant l'època d'estratificació aquesta proporció va presentar valors baixos, de manera que el fitoplàncton principalment va disposar d'amoni. En canvi, durant l'època de barreja vertical, degut a l'entrada de nutrients oxidats d'aigües fondes, el fitoplàncton també va poder assimilar nitrat per realitzar la fotosíntesi. En aquesta figura també es pot observar que al llarg de tot l'any com a mínim un 20% de la suma d'amoni i nitrat present en l'ecosistema correspon a amoni.

Normalment en altres ecosistemes més oligotròfics, com és el cas del de la Badia de Blanes o en aigües més oceàniques del mar Mediterrani, en les aigües superficials, l'amoni tendeix a oxidar-se amb l'oxigen dissolt i a consumir-se. En aquests ecosistemes només hi ha màxims relatius d'amoni i nitrit, en concentracions molt més baixes que les mesurades a l'ecosistema estudiat de Barcelona, a una certa fondària, on hi ha manca de llum. En aquestes condicions hi ha activitat bacteriana sobre material detrític que dona aquest amoni, o hi ha fitoplàncton que en presència de nitrat, només és capaç de reduir el nitrat a nitrit i li manca energia per a incorporar-lo, havent d'excretar nitrit.

Aquest és un fet a tenir en compte en l'ecosistema estudiat de Barcelona, ja que hi ha una coincidència de la presència abundant d'amoni en les mateixes capes on s'han mesurat nivells elevats de Cl-a, com en les HCNBL. Aquesta característica ja es va observar en el treball de DEA previ a aquesta tesi (Guallar 2007). Aquesta és una diferència remarcable d'aquestes estructures amb els Màxims Profunds de Clorofil·la (MPC), en que les concentracions elevades de Cl-a, amoni i nitrit estan desplaçades en fondària unes de les altres (Estrada 1985a).

En general, els cicles anuals dels diferents nutrients dissolts van presentar força oscil·lacions aparentment erràtiques. Aquestes oscil·lacions venen determinades per una sèrie de fenòmens característics del sistema costaner de Barcelona.

En un primer terme hi ha les precipitacions. En el capítol 3 ja s'ha vist que pot produir una dilució en les concentracions de Cl-a. En els mostres de que es disposa també s'ha observat que va produir la dilució de les concentracions de diferents nutrients. Aquest és el cas per exemple de la campanya realitzada a principis de juny del 2009, on es va produir un mínim en la concentració de tots els elements inorgànics i del COD (figures 4.1 i 4.2). Aquest fet va coincidir amb un mínim de salinitat en superfície produït segurament pels 3.8mm de pluja acumulats tres dies abans (figura 4.10a, Meteocat 2012).

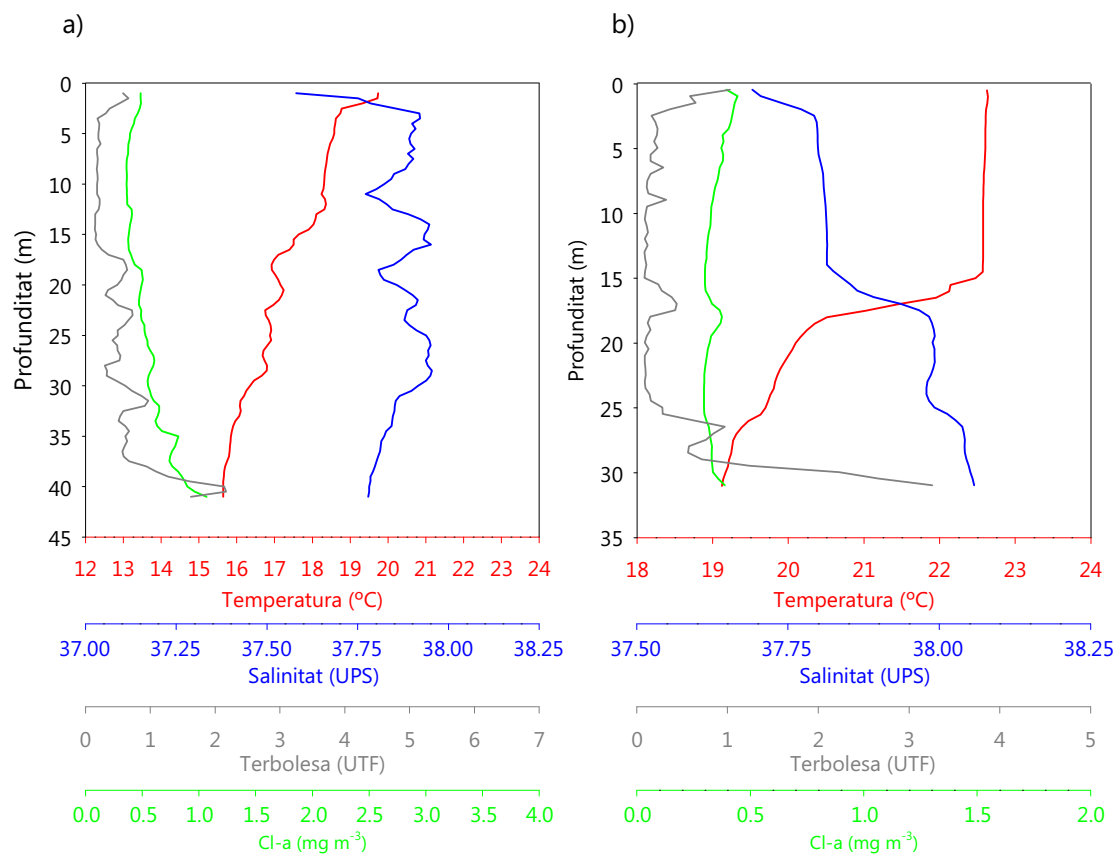


Figura 4.10. Perfils de temperatura, salinitat, terbolesa i clorofil·la a de les estacions (a) IV.030609 i (b) I.041007.

L'aigua procedent del riu Besòs aporta en general una sèrie de nutrients en una determinada proporció, que pot ser o no constant al llarg de l'any, i que afectarà o no les estacions de la zona d'estudi depenent de la direcció cap on es desplaça la ploma del riu. Per exemple, durant el període que va del desembre del 2007 al juliol del 2008 hi va haver un increment sobretot en superfície tant

de FOD com de NOD, amb el seu pic a l'abril del 2008 (figura 4.2). Aquesta diferència entre superfície i fons pot ser deguda a la presència més o menys constant d'aigua més dolça i tèrbola en superfície procedent segurament del riu Besòs, ja que no hi ha enregistrat cap període de precipitació els dies previs als mostrejos (figura 4.11, Meteocat 2012). A més a més, l'elevada desviació estàndard que presenten els valors superficials, sobretot del FOD, és un indicador que la ploma del riu no va afectar per igual a les diferents estacions d'un mateix mostreig.

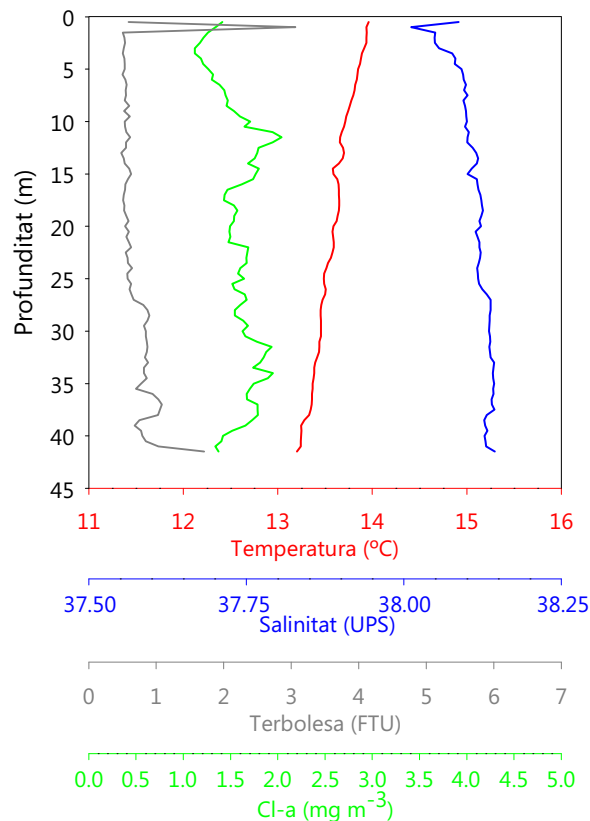


Figura 4.11. Perfils de temperatura, salinitat, terbolesa i clorofil·la a de l'estació II.080408 on s'observa una capa d'aigua superficial menys salada d'origen continental.

Un altre exemple es va donar a principis de tardor del 2007. Es va produir un mínim en la concentració de COD que va coincidir amb un mínim de salinitat en superfície. El mateix dia del mostreig es van acumular 9.6mm de pluja (Meteocat 2012). Però en aquest mostreig també es va produir un augment en la concentració de nitrit i nitrat en superfície. Segurament la precipitació caiguda en terra ferma també va donar lloc a una escorrentia superficial que va enriquir les aigües superficials amb aquests elements sense alterar aparentment els

demés. De fet, l'elevada terbolesa en superfície corrobora aquest fenomen (figura 4.10b).

La desembocadura del riu Besòs també pot influenciar la concentració dels nutrients dissolts. En la figura 4.12 es representa un perfil d'una estació situada davant de la desembocadura del riu Besòs mostrejada a l'estiu del 2009. A la superfície hi havia una capa d'aigua amb valors de salinitat baixos. Aquesta aigua superficial probablement tenia el seu origen en el riu Besòs perquè presenta una relació N:P de 9.8 amb valors molt baixos d'amoni (NH_4 : $0.08\mu\text{M}$, Agència Catalana de l'Aigua).

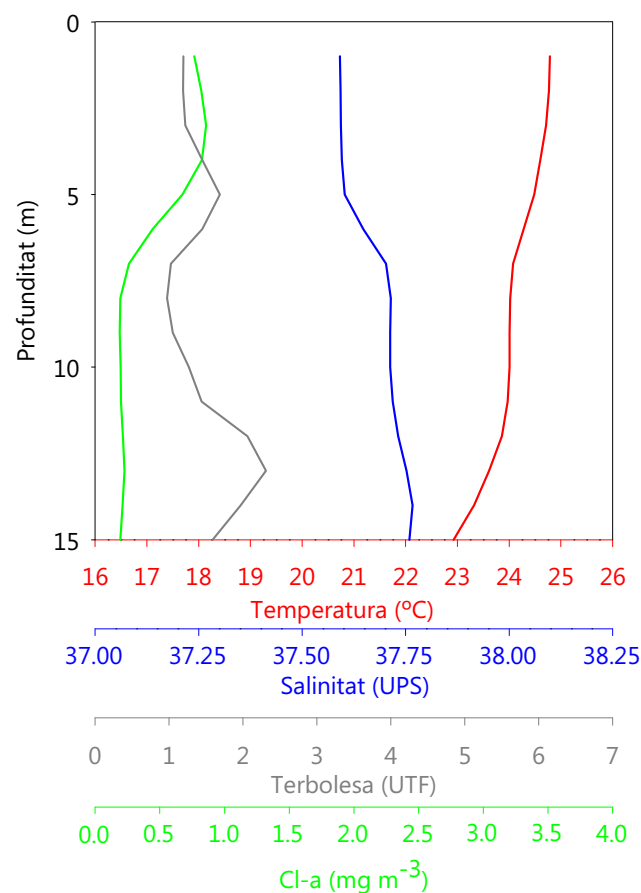


Figura 4.12. Perfil de temperatura, salinitat, terbolesa i clorofil·la a d'una estació situada davant la desembocadura del riu Besòs mostrejada al juliol del 2009.

En el mostreig realitzat el 17 de febrer del 2009 es va donar una possible influència de l'aigua procedent de la desembocadura del riu Besòs en la concentració de nutrients. Les mostres de superfície de les 4 estacions mostrejades van presentar un mínim de salinitat (figura 4.13) i el promig de la proporció de N:P superficial, sense tenir en compte l'amoni, va ser de 12.2 ± 1.6 ;

lleugerament superior però molt proper al valor de referència de l'aigua del riu Besòs comentat anteriorment.

Però en aquestes quatre mostres superficials, els nivells d'amoni eren molt elevats (NH_4 : $5.5 \pm 0.6 \mu\text{M}$, NH_4/PO_4 : 19.6 ± 1.1). Una possible explicació és la coincidència a la vegada de la influència d'aigües procedents de la desembocadura del riu Besòs i de l'emissari submarí.

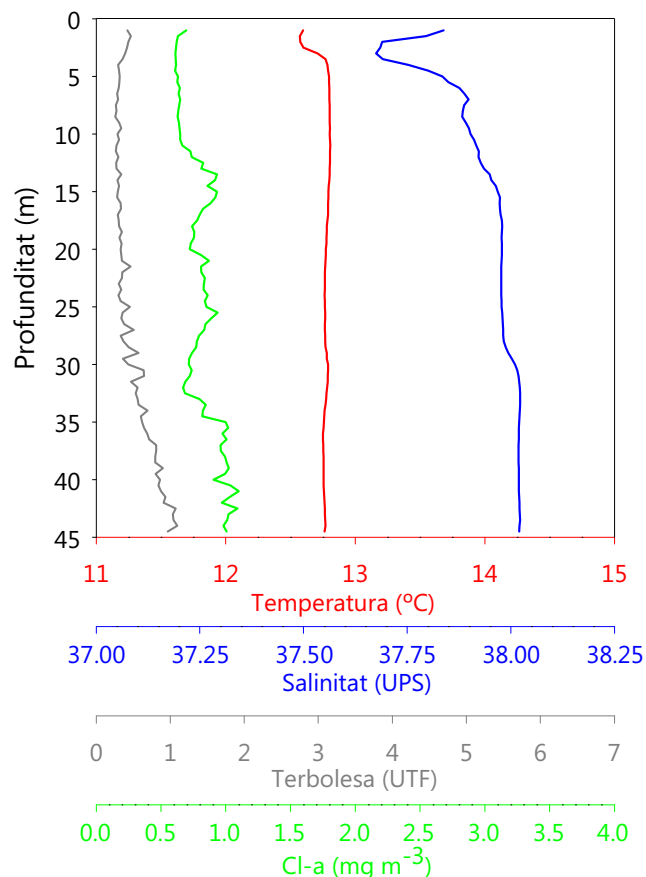


Figura 4.13. Perfils de temperatura, salinitat, terbolesa i clorofil·la a de l'estació IV.170209.

Com es pot veure en la taula 4.1 els valors de concentració d'amoni i de fosfat i la relació $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ de les aigües abocades per l'emissari submarí poden ser molt elevats. Així doncs, aquelles aigües que estiguin influenciades per aquest abocament presentaran unes concentracions elevades d'amoni i de fosfat i també de la relació $\text{NH}_4:\text{PO}_4$. És per aquesta raó que en l'ACP aquests dos elements inorgànics es troben situats junts (figura 4.4). De totes maneres, les concentracions d'amoni i de fosfat en aquestes aigües residuals no és constant. Per tant, en determinades ocasions, tot i que els nivells d'amoni solen ser molt elevats no passa el mateix amb el fosfat (figura 4.14).

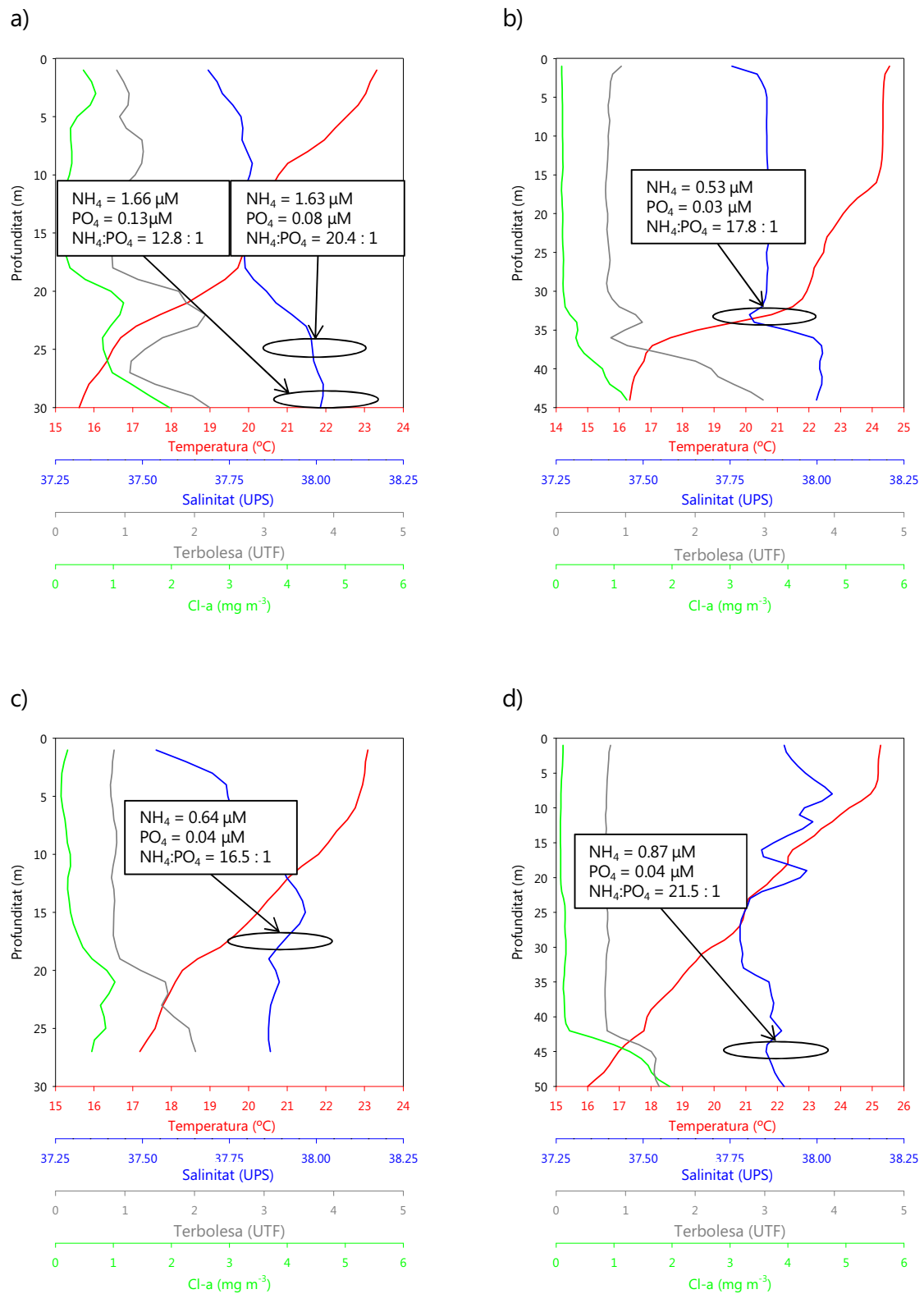


Figura 4.14. Perfils de les estacions (a) c.280708, (b) i.140808, (c) b.130709 i (d) e.300709. El cercle marca la profunditat de la mostra d'aigua.

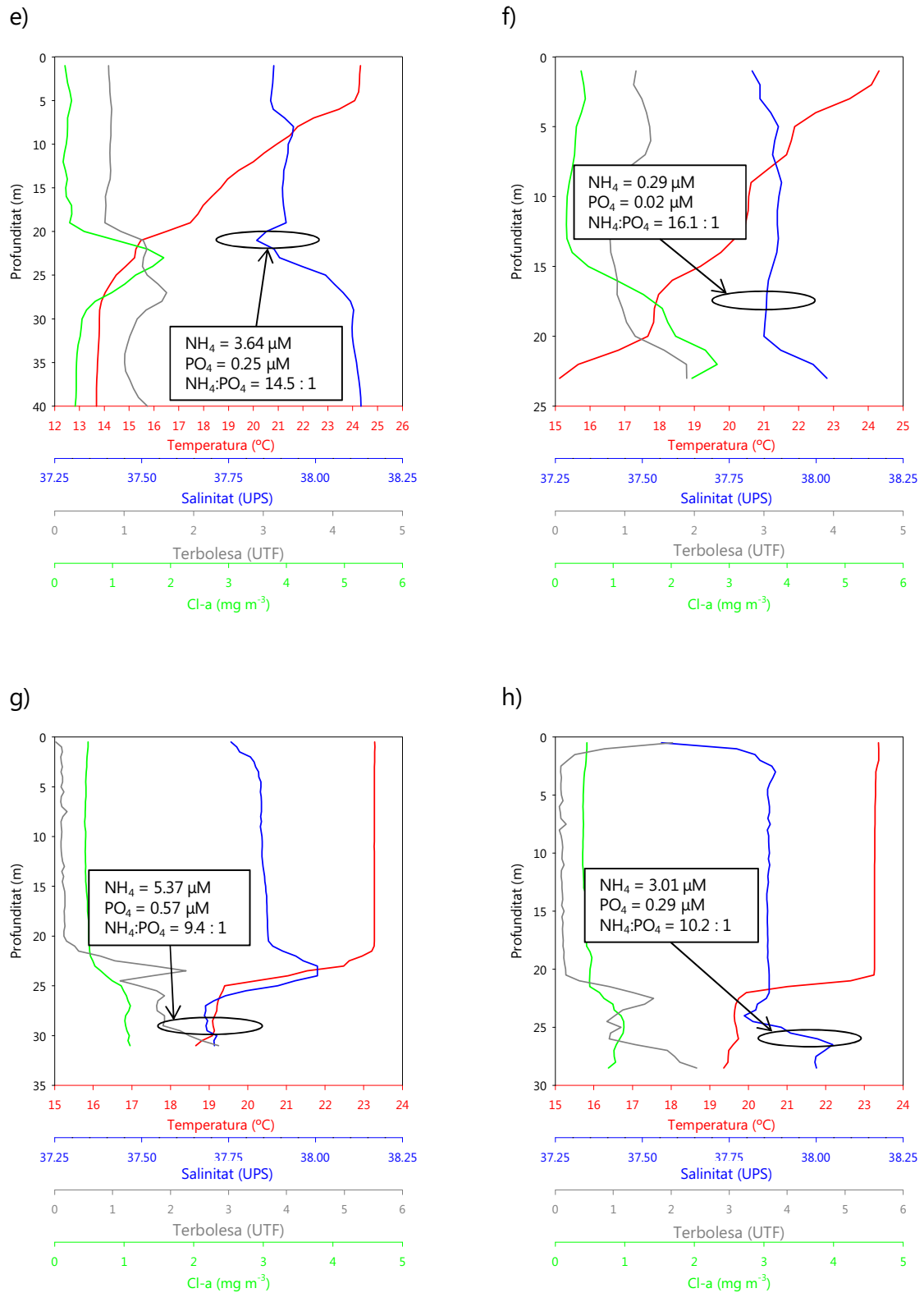


Figura 4.14 (Cont.). Perfils de les estacions (e) d.060809, (f) a.060809, (g) I.290908 i (h) III.290908. El cercle marca la profunditat de la mostra d'aigua.

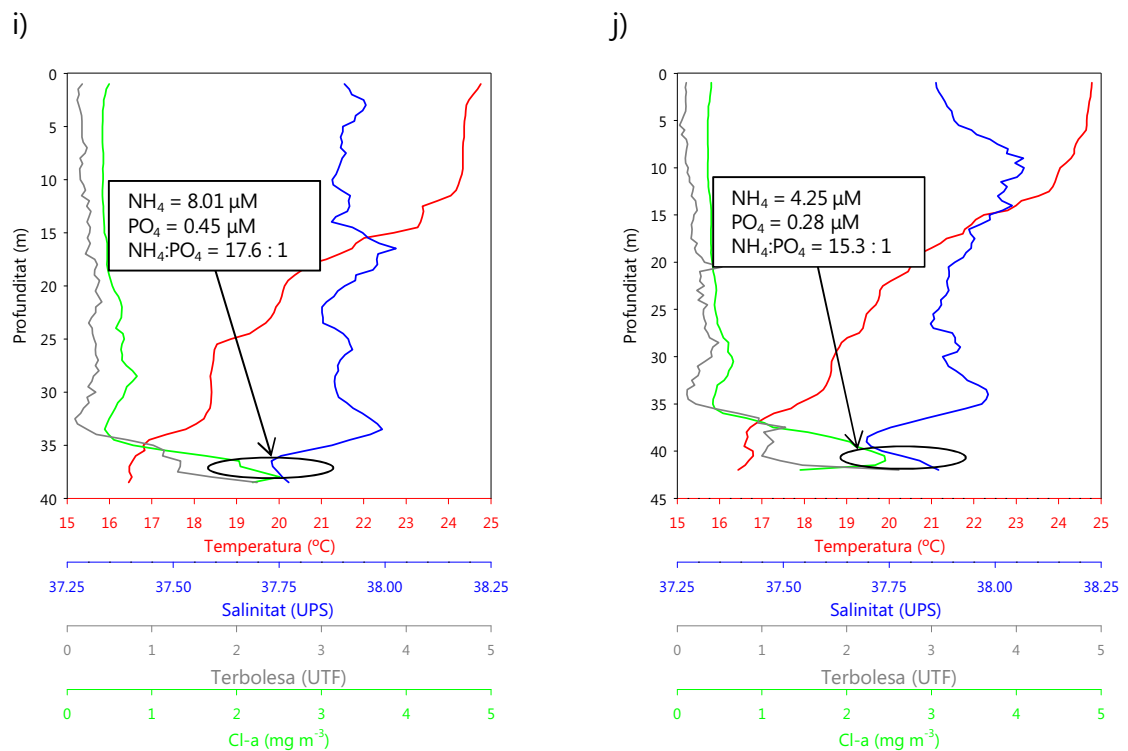


Figura 4.14 (Cont.). Perfils de les estacions (i) IL.280709 i (j) IV.280709. El cercle marca la profunditat de la mostra d'aigua.

Segons les característiques hidrogràfiques que presenta l'ecosistema, l'efecte d'aquest abocament d'aigua residual pot variar depenent de l'època de l'any. Quan la columna d'aigua està barrejada, degut a la salinitat més baixa de l'aigua procedent de l'emissari submarí, aquesta ascendeix fins a superfície. En canvi, quan la columna d'aigua presenta una forta estratificació, aquesta aigua residual, tot i tenir una salinitat inferior també és més freda i per tant queda atrapada en el fons per la termoclina.

Aquest comportament es pot observar en la figura 4.15. Quan la columna d'aigua estava estratificada, els màxims en la concentració d'amoni i de fosfat deguts a l'aigua procedent de l'emissari submarí es van localitzar en les mostres d'aigua de fons. En canvi, en l'època en que la columna d'aigua estava barrejada, els màxims es van localitzar en la superfície.

Tot i que l'abocament d'aigües residuals es realitza d'una manera constant al llarg de l'any no sempre es va detectar en els mostrejos de la sèrie temporal, ja que a vegades aquestes aigües es podien acumular en una profunditat en la qual no s'agafava mostra. És el cas del mostreig del perfil de la figura 4.16a. En els 25m de profunditat hi havia un mínim relatiu de salinitat acompanyat per un

augment de la Cl-a i la terbolesa. Possiblement es tractava d'aigua provinent de l'emissari submarí però no es disposa de les dades de nutrients per acabar d'assegurar-ne l'origen.

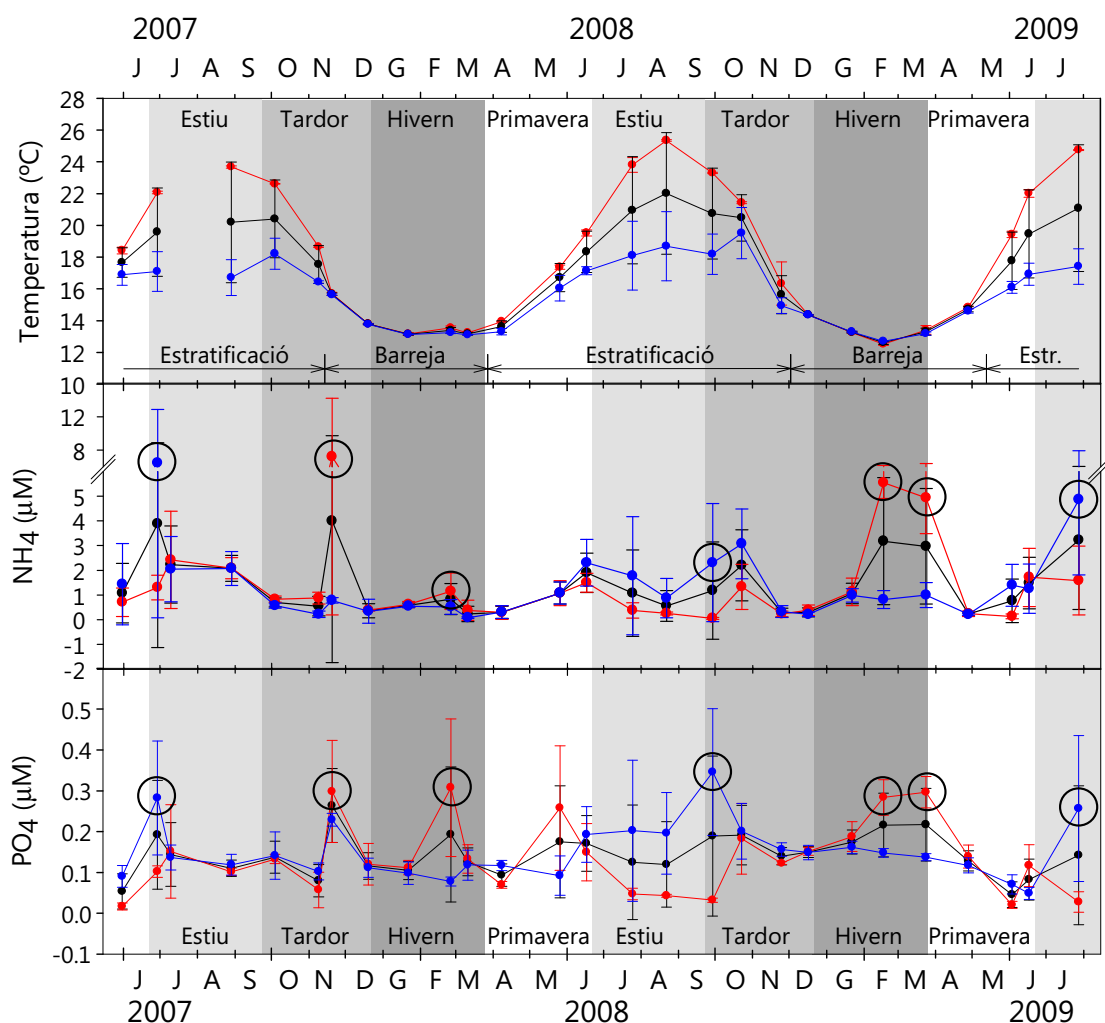


Figura 4.15. Sèrie temporal de la temperatura, de la concentració d'amoni i de fosfat. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard. Els màxims d'amoni i fosfat estan marcats amb un cercle i també es marca l'estructura de la columna d'aigua d'acord amb el perfil de temperatura (barrejada o estratificada).

Un altre factor a tenir en compte és la resuspensió de sediments i de partícules orgàniques. Aquest fenomen ja s'ha descrit anteriorment en la zona d'estudi del litoral de Barcelona (Puig and Palanques 1998) i a nivell local pot afectar les concentracions de nutrients (Coble 2007; Lucea et al. 2005). Aquest efecte també depèn de l'estat de la columna d'aigua, la qual condicionarà que aquests nutrients alliberats difonguin més o menys en sentit vertical o horitzontal. A més

a més, la presència de plàncton en aquesta aigua pot incrementar els valors de terbolesa i modificar alhora les concentracions de nutrients. Un exemple de l'efecte de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques es pot veure en la campanya realitzada el 20 de Novembre del 2007. En el fons hi va haver un augment de la terbolesa que inicialment es va poder produir per la resuspensió de sediments i partícules orgàniques (figura 4.16b). En el mateix punt es va produir un màxim en la concentració de fòsfat, però els altres elements aparentment no van presentar cap alteració.

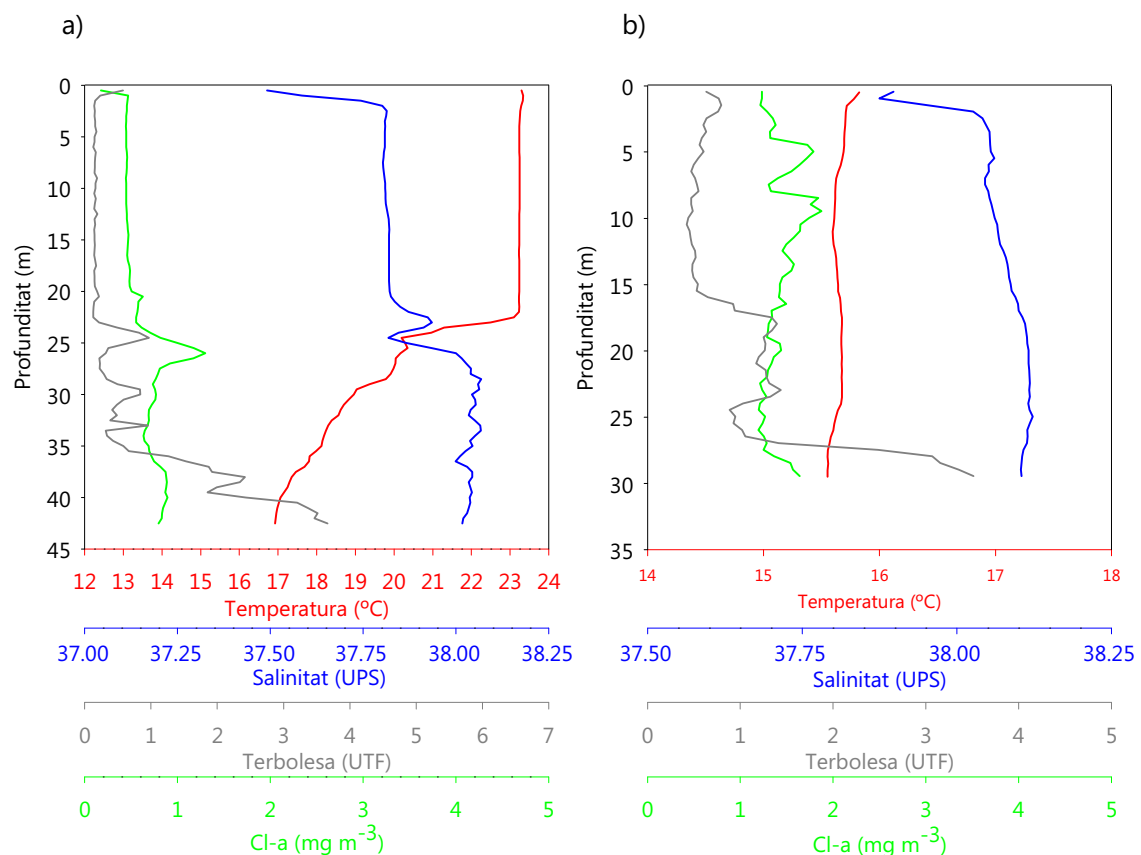


Figura 4.16. Perfils de temperatura, salinitat, terbolesa i clorofil·la a de les estacions (a) IV.290908 i (b) III.201107.

Aquest conjunt de fenòmens que s'han descrit, a vegades, es poden produir simultàniament. Un exemple es pot trobar en el mostreig realitzat el 17 de febrer del 2009 que ja s'ha comentat anteriorment. En aquest mostreig es va produir una combinació de la influència d'aigua procedent de la desembocadura del riu Besòs i de l'emissari submarí en superfície (figura 4.13).

Un altre exemple de la coincidència de fenòmens es va produir en els mostrejos realitzats el 28 de juliol del 2009 i el 6 d'agost del 2009. Es tracta de la

combinació de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques amb la influència d'aigua procedent de l'emissari submarí. L'efecte que va produir en el fons va ser una disminució de la salinitat i un augment en la concentració d'amoni, degut a la influència de les aigües residuals; i un augment sobretot de terbolesa i d'altres elements nutritius tant orgànics com inorgànics, degut a la resuspensió de sediments i partícules orgàniques (figura 4.17).

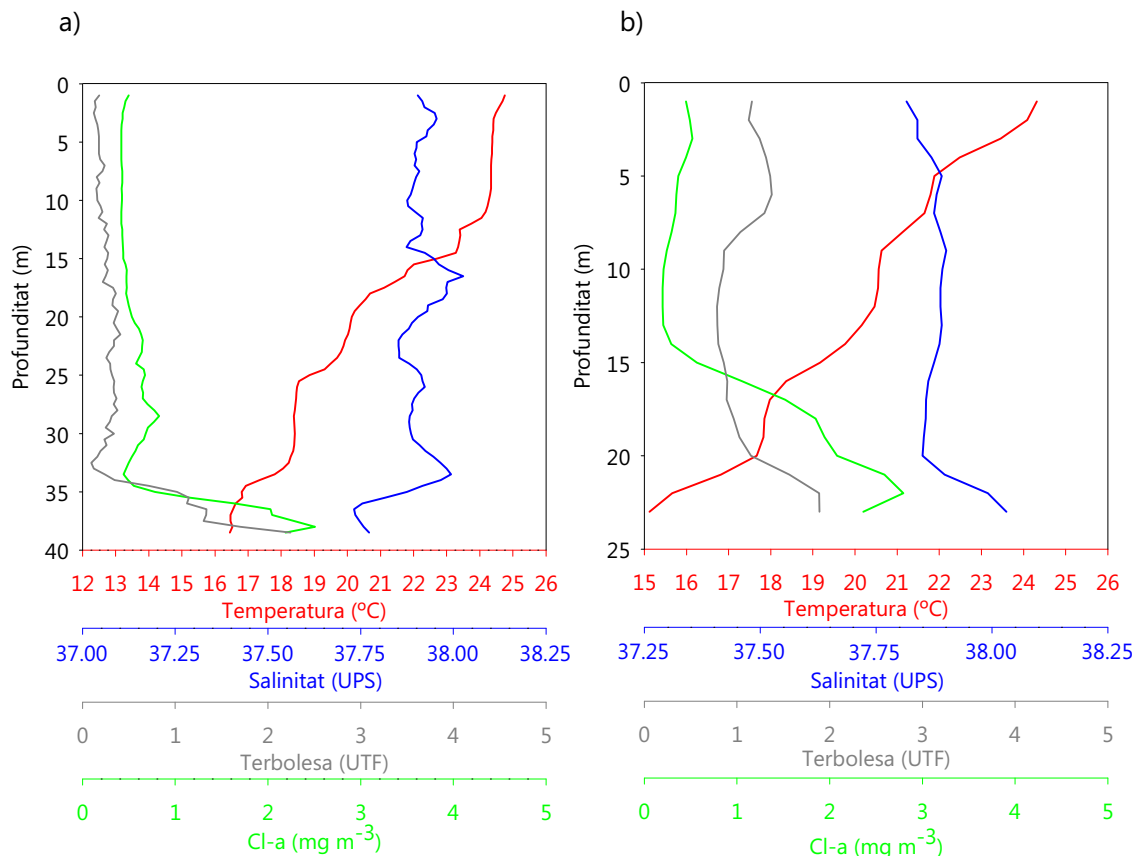


Figura 4.17. Perfils de temperatura, salinitat, terbolesa i clorofil·la a de les estacions (a) II.280709 i (b) a.060809.

En les mostres que formen les HCNBL, degut a que només es van identificar durant l'època estratificada (capítol 3), principalment va predominar l'amoni com a font de nitrogen inorgànic. Però en una mateixa HCNBL es van donar situacions ben diferents.

En general, les HCNBL presentaven un gradient de nutrients de més a menys concentració cap a mar endins. Però no sempre era així. En el cas del mostreig EMI del 6 d'agost del 2009 hi havia força irregularitat (figura 4.5, 060809.21). Les dues mostres intermèdies del transsecte van alterar el gradient costa - mar obert. Hi havia una mostra que es separava molt de les demés, amb nivells de

nutrients elevats. Com també es comenta en el capítol 6, això és degut a que aquesta mostra pertanyia a una capa d'aigua que presentava una intrusió d'aigua amb menys salinitat procedent de l'emissari submarí. L'altra mostra que alterava el gradient es desplaça més amunt en la figura. En aquest cas és degut a una concentració de FOD més elevada que la resta.

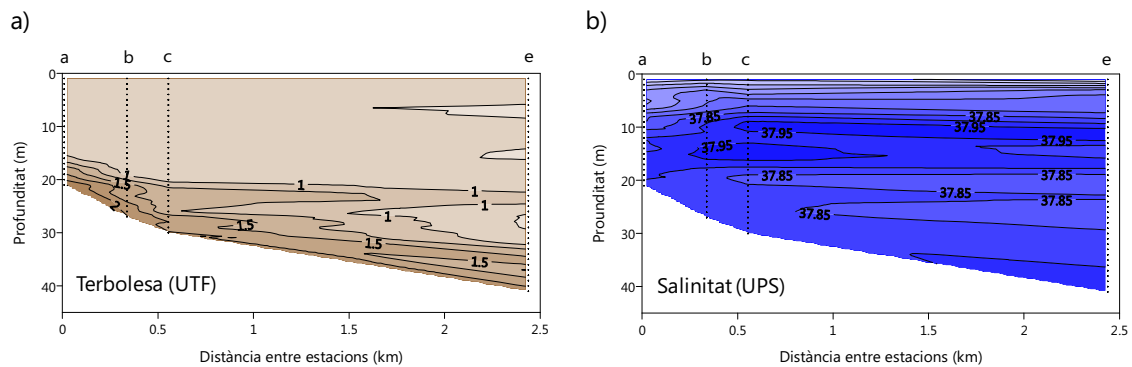


Figura 4.18. Mapa de la distribució de la (a) terbolesa i de la (b) salinitat del transecte 130709.

La mostra més superficial dels perfils verticals i que quedava fora de la HCNBL normalment presentava unes característiques de nutrients diferents i amb unes concentracions inferiors a les de les HCNBL. En canvi les mostres situades a la HCNBL podien presentar característiques molt semblants (figura 4.5, perfil h.300709). Però també hi podia haver molta variabilitat dins una mateixa HCNBL, com per exemple en el perfil j.120809 (figura 4.5). En aquest perfil, la mostra més propera al sediment presentava unes concentracions de nutrients bastant superiors a les altres 2 mostres situades per sobre. Això probablement era degut a que la mostra més fonda rebia els nutrients directament de la resuspensió del sediments i partícules orgàniques. Un altre exemple és el perfil b.130709 (figura 4.5), on la mostra intermèdia de la HCNBL té una concentració molt superior en tots els nutrients inorgànics comparat amb la concentració de les mostres situades per sota i per sobre. En aquest cas hi havia dues capes diferenciades, una que ressegua el fons i una altra que se'n va desenganxar entre les estacions *a* i *b* del mostreig. Aquesta capa superior va presentar més nutrients degut segurament a l'influència d'aigua amb una salinitat lleugerament inferior. Probablement, l'origen d'aquesta aigua va ser l'emissari submarí ja que tenia una concentració d'amoni i fosfat elevada (NH_4 : $1.39\mu\text{M}$ i PO_4 : $0.14\mu\text{M}$, figura 4.18).

En conclusió, les HCNBL van presentar unes concentracions de nutrients inorgànics més elevades que la resta de la columna d'aigua. Si aquestes capes només estaven influïdes per la resuspensió de sediments i partícules orgàniques, aleshores tenien un gradient de més a menys concentració de nutrients tant de costa a mar obert com de fons cap a superfície. Però aquest gradient quedava alterat si es donava la influència d'aigua procedent de l'emissari submarí en un punt intermedi del transecte.

4.3.2. Ajust a la proporció de Redfield dels nutrients.

Durant el període estudiat, la proporció entre Nitrogen Inorgànic Dissolt (NID) i Fòsfor Inorgànic Dissolt (FID) de l'ecosistema costaner de Barcelona va estar en general per sobre de la relació 16:1 de Redfield (taula 4.4), indicant una limitació de fòsfor.

		Promig de les proporcions
Entre nutrients	NID : FID	19 : 1
	COD : NOD : FOD	1194 : 94 : 1
	COP : NOP : FOP	139 : 18 : 1
Entre fraccions	FID : FOD : FOP	1 : 0.8 : 1
	NID : NOD : NOP	1.1 : 3.9 : 1
	COD : COP	6.6 : 1

Taula 4.4. Promig de les proporcions entre els nutrients inorgànics dissolts, els nutrients orgànics dissolts i els nutrients orgànics particulats.

Segons la figura 4.19 aquesta limitació no va ser molt constant sinó que va presentar força fluctuacions al llarg de la sèrie temporal. Aquesta proporció N:P és semblant a la que es pot trobar en aigües de mar obert del Mediterrani (Moutin and Raimbault 2002; Pujo-Pay et al. 2011; Siokou-Frangou et al. 2010). Aquest és un tema que encara està en discussió. Diferents autors atribueixen el dèficit de fòsfor a que les principals entrades de nutrients en el Mediterrani, tant l'aigua procedent dels rius amb més cabal, com les deposicions atmosfèriques; en general presenten proporcions de N:P inorgànic elevades (Durrieu De Madron et al. 2011; Ludwig et al. 2009; Markaki et al. 2010; Siokou-Frangou et al. 2010).

Però no sempre és així. Per exemple, a la badia de Blanes el promig del valor N:P està per sota de la proporció de Redfield (Lucea et al. 2005). En aquest estudi de la Badia de Blanes els nivells d'amoni són pràcticament indetectables. En l'ecosistema costaner de Barcelona si no es té en compte l'amoni, la proporció N:P es situa en 8:1, molt semblant als nivells de la badia de Blanes. Probablement, la principal causa d'aquesta relativa limitació de nitrogen és la influència de l'aigua procedent del riu Besòs que com s'ha comentat anteriorment pot presentar una relació N:P de 9.8 amb valors molt baixos d'amoni ($0.08\mu\text{M}$, Agència Catalana de l'Aigua).

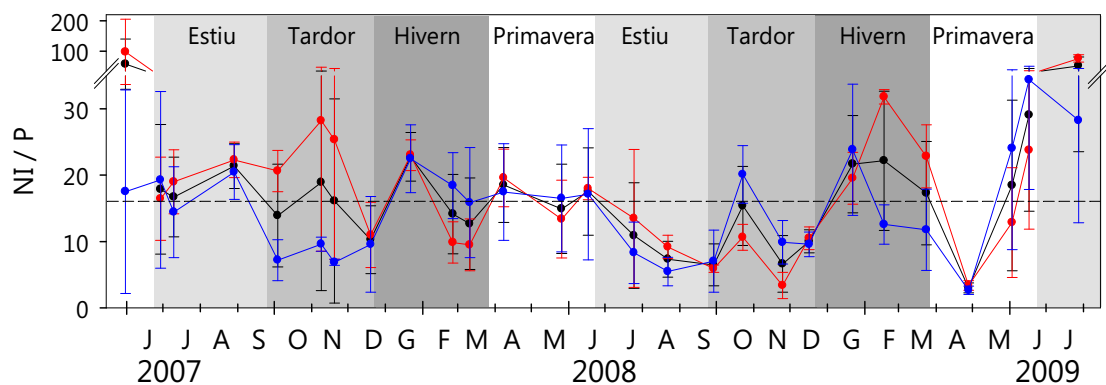


Figura 4.19. Sèrie temporal de la proporció entre el nitrogen inorgànic dissolt i el fòsfor inorgànic dissolt. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. La línia discontinua marca la proporció N:P = 16:1 de Redfield.

Si es segueix sense tenir en compte l'amoni, aquest dèficit relatiu de nitrogen es va atenuar a l'hivern, com a la Badia de Blanes. La causa va ser la barreja vertical característica d'aquesta època de l'any que va comportar l'entrada d'aigua rica en nutrients amb una proporció N:P més elevada (figura 4.20). Però degut a la presència de l'emissari submarí, que contínuament aboca aigües riques en amoni, en l'ecosistema de la costa de Barcelona aquest dèficit de nitrogen inorgànic es va produir amb menor freqüència (figura 4.19).

Les proporcions entre els nutrients orgànics dissolts reflecteixen unes taxes de reciclatge ràpid del fòsfor i del nitrogen en relació amb el carboni. A més a més, la limitació de fòsfor provoca que el fitoplàncton limiti l'excreció de FOD. Per tant, el reservori de FOD és baix (Karl and Björkman 2002). Aquesta situació és comuna en el Mediterrani per la seva limitació en fòsfor (Lucea et al. 2005; Lucea et al. 2003; Pujó-Pay et al. 2011).

La relació NOD:FOD en les mostres d'aquest estudi (94:1) queda situada per sobre de la proporció de les aigües subsuperficials de l'ecosistema de la badia de Blanes (24:1, Lucea et al. 2005) i semblant a les aigües de mar obert del Mediterrani (78:1 en la capa biogènica, Pujo-Pay et al. 2011). L'explicació d'aquestes proporcions segurament és que en el cas de la badia de Blanes el nitrogen és en promig l'element limitant, i per tant la remineralització del NOD es veu afavorida.

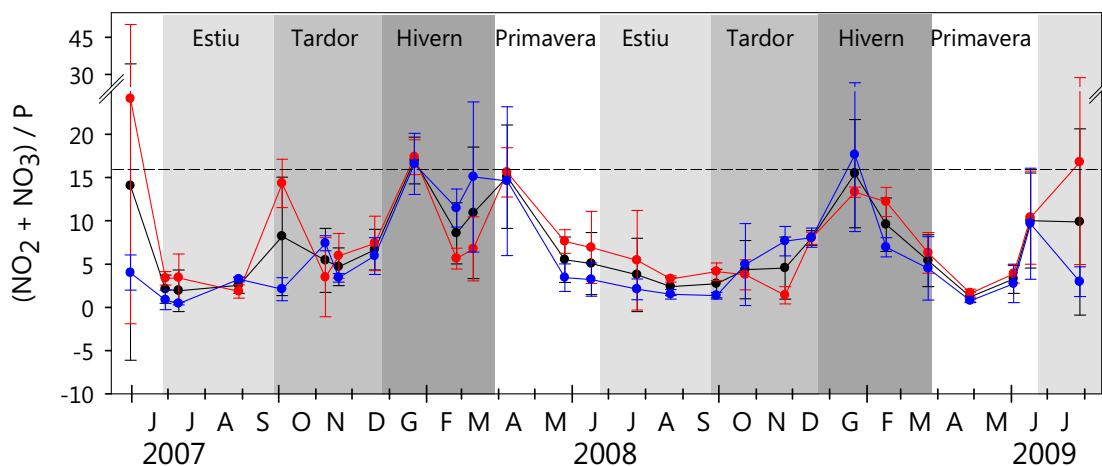


Figura 4.20. Sèrie temporal de la proporció N:P sense tenir en compte l'amoni. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard. La línia discontinua marca la proporció N:P = 16:1 de Redfield.

El COP, el NOP i el FOP van presentar una correlació molt elevada amb la Cl-a, indicant que era un factor molt lligat a la seva dinàmica (figura 4.21). En les aigües de la capa fòtica la composició de la matèria orgànica particulada s'espera que s'aproximi a la proporció de la composició del fitoplàncton, ja que les partícules presenten en la seva majoria un origen fitoplanctònic (Copin-Montegut and Copin-Montegut 1983). En aquestes relacions de la Cl-a amb els nutrients particulats els valors de la intersecció de l'eix y amb la línia de la regressió lineal, és a dir, el que segons el model correspondria a detritus, era de 158:18:1.

Partint d'aquesta base, el fòsfor va tornar a ser l'element que estava per sota la proporció de Redfield ja que era més escàs i per tant era més difícil incorporar-lo a les cèl·lules. En canvi, el nitrogen particulat respecte el carboni particulat fins i tot estava per sobre la proporció de Redfield. Aquesta acumulació de nitrogen estava produïda per un excés d'aquest element en el medi juntament

amb un dèficit del fòsfor. D'aquesta manera el fitoplàncton incorporava el nitrogen i l'acumulava en forma d'estructures accessòries com poden ser diferents proteïnes, embolcalls de mucíl·lags o altres materials estructurals (Margalef 1998a). En conseqüència, respecte la relació de Redfield, la fracció particulada va incrementar la proporció C:P, N:P i C:N.

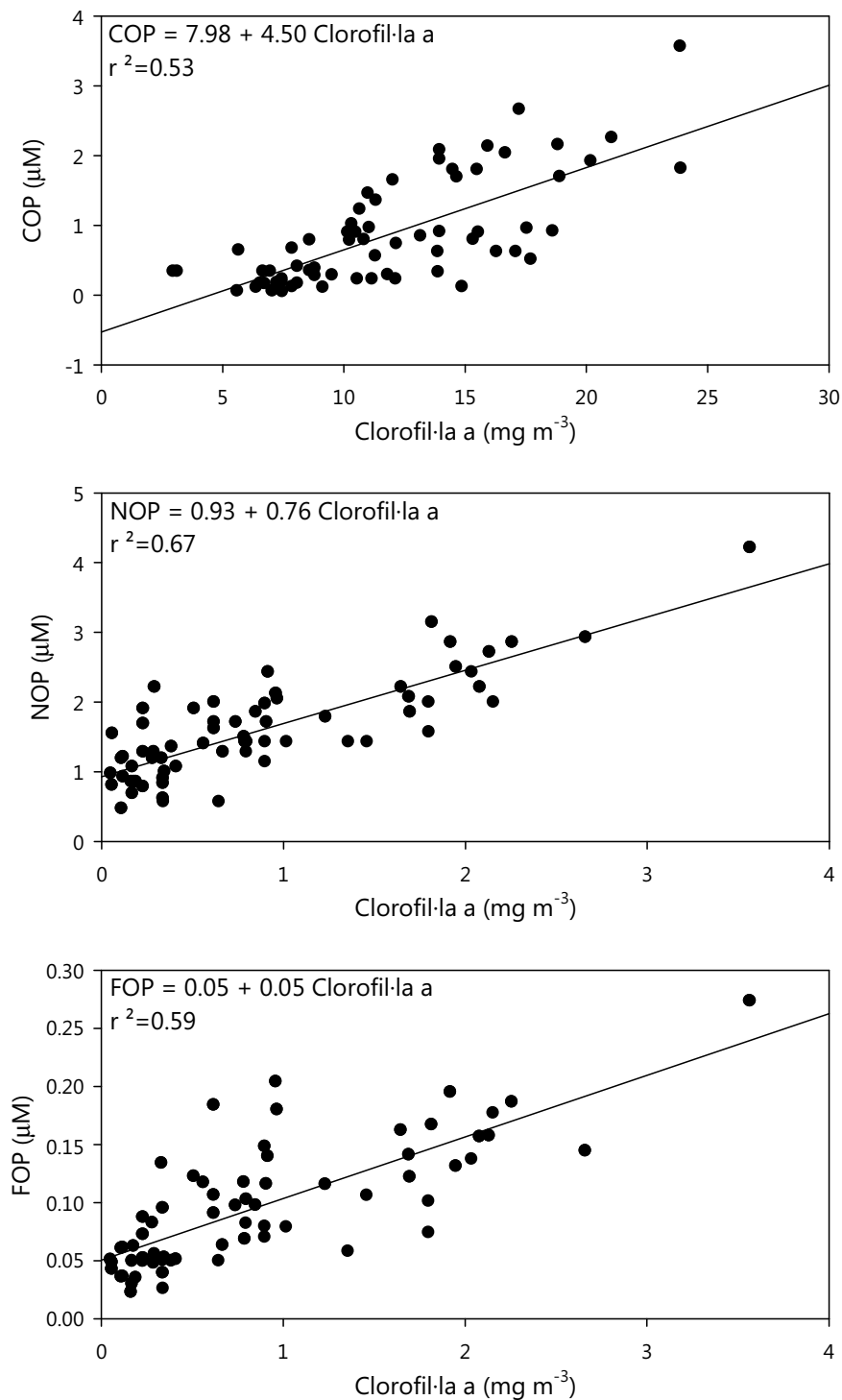


Figura 4.21. Relació de la clorofil·la a amb els nutrients particulats de les campanyes EMI.

Les mostres d'aigües superficials en general van presentar unes proporcions de nutrients orgànics particulats per sobre la relació de Redfield (figura 4.6). Les mostres d'hivern i primavera també van estar per sobre d'aquesta relació, excepte en el diagrama NOP:FOP en que hi ha alguna mostra d'aquest període situada per sota de la línia de proporció 16:1. Únicament una part de les mostres d'estiu que estaven localitzades en les HCNBL, presentaven valors situats per sota la línia de la relació de Redfield. Per tant, en les HCNBL la fracció particulada va poder acumular més fòsfor en relació al nitrogen i més nitrogen i fòsfor en relació al carboni.

Segons el model descrit per Klausmeyer et al. (2004), la dinàmica de la proporció entre el FOP i el NOP és un reflex de l'estratègia adoptada per la comunitat de fitoplàncton de l'ecosistema. Aquest model es basa en la proporció en que es troben aquests nutrients en la maquinària cel·lular. Prediu que durant el creixement exponencial, la comunitat de fitoplàncton incrementa l'emmagatzematge de recursos en la direcció de produir maquinària de creixement, caracteritzada per una proporció N:P aproximada de 8:1. En canvi, quan els recursos són escassos, la comunitat de fitoplàncton tendeix a sintetitzar maquinària dirigida a l'adquisició de recursos, caracteritzada per presentar unes proporcions de N:P elevades que poden arribar a 36-45:1. Per tant, sembla ser que les proporcions de nutrients particulats trobades en les HCNBL són un indicatiu de que la comunitat de fitoplàncton present estava més adaptada cap a un creixement exponencial. En canvi, durant l'hivern i la primavera del 2010 o a les capes més superficials aquesta comunitat podia estar limitada per algun nutrient i per tant estava adaptada a captar-ne.

Durant el període estudiat, les diferents fraccions del fòsfor (PO_4 , FOD i FOP) van presentar més o menys la mateixa proporció (taula 4.4) i només la forma orgànica dissolta era lleugerament inferior. Aquestes proporcions segurament eren conseqüència de la limitació de fòsfor que presentava l'ecosistema.

En canvi, la forma orgànica dissolta del nitrogen era la que predominava sobre les altres fraccions nitrogenades, representant un 65% del total. Les formes orgànica particulada i inorgànica dissolta del nitrogen es van mantenir més o menys en la mateixa proporció, sent aquesta última lleugerament superior. Degut a l'abundància de nitrogen en aquest ecosistema, la remineralització de la forma orgànica dissolta no es veu afavorida i s'acumula.

La quantitat de carboni en la forma orgànica dissolta era 6.6 vegades superior al carboni en la forma orgànica particulada. Això era degut a que en els

ecosistemes marins existeix una acumulació de COD recalcitrant (ex: àcids húmics) que costa més de remineralitzar, mentre que el COP acaba desapareixent més ràpida ja que pot sedimentar més fàcilment.

4.4. Conclusions.

L'ecosistema de la costa de BCN presenta un cicle anual dels nutrients força diferent del que hi ha en aigües oceàniques. Aquestes diferències venen determinades per aportacions externes de nutrients que provenen de la influència de diferents fenòmens. Principalment es tracta de la precipitació, de la desembocadura del riu Besòs, de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques o d'aigua abocada per la planta de tractament d'aigües residuals a través de l'emissari submarí. En principi, aquestes entrades externes presenten característiques diferents que permeten determinar-ne el seu origen:

- Precipitació: es tracta d'aigües amb una salinitat baixa que poden produir un efecte de dilució de les concentracions de nutrients. Tot i això la precipitació pot portar pols atmosfèrica rica en nutrients o pot anar acompanyada d'escorrentia superficial, introduint nutrients a l'ecosistema marí.
- Desembocadura del riu Besòs: són aigües amb una salinitat més baixa i amb una terbolesa elevada que principalment es troben a les capes superficials de la columna d'aigua. Poden presentar una proporció de NO_3/PO_4 al voltant de 10.
- Resuspensió de sediments i partícules orgàniques: el senyal es caracteritza per un augment de la terbolesa a prop del sediment que també pot estar incrementat per la presència de plàncton.
- Emissari submarí: el senyal d'aquest fenomen és un mínim relatiu de salinitat que pot presentar-se a qualsevol nivell de la columna d'aigua depenent de l'època de l'any. Es diferencia de l'aigua provinent de la desembocadura del riu Besòs perquè sol presentar uns nivells d'amoni i de fosfat elevats i una proporció NH_4/PO_4 alta.

Aquest últim factor sembla ser el responsable que en el litoral de Barcelona hi hagi uns nivells molt elevats d'amoni. Aquesta aportació extraordinària de nitrogen inorgànic sembla alterar les proporcions N:P inorgànic d'aquesta zona d'estudi. D'aquesta manera es passa d'un ecosistema costaner que estaria limitat pel nitrogen, com en la Badia de Blanes; a un sistema que generalment

està limitat pel fòsfor, com a aigües de mar obert del Mediterrani. Aquest fet provoca que el fòsfor orgànic, ja sigui particulat o dissolt, es remineralitzi ràpidament i sigui absorbit pel plàncton. Durant l'hivern, els nivells elevats d'amoni queden atenuats pel flux de nitrat procedent de la barreja vertical d'aigües.

Aquests nivells elevats d'amoni coincideixen en les capes en que també s'han mesurat concentracions de Cl-a elevades, com en les HCNBL. Aquesta característica les diferencia dels MPC, on els màxims d'amoni i nitrit estan desplaçats en profunditat respecte el màxim de Cl-a.

En general les HCNBL presenten uns nivells de nutrients més elevats que la resta de la columna d'aigua i poden tenir una elevada variabilitat en la seva concentració. Si la font de nutrients principal d'aquestes capes és la resuspensió de sediments i partícules orgàniques, aleshores les HCNBL presenten un gradient de més a menys concentració de nutrients a mesura que s'allunya de la costa i/o del fons. Però si hi ha una intrusió d'aigua procedent de l'emissari submarí, amb elevat contingut de nutrients i sobretot d'amoni, aquest gradient es veurà alterat.

La proporció de nutrients particulats de les HCNBL en general presenten una comunitat de fitoplàncton més adaptada al creixement exponencial. A la resta de la columna d'aigua a l'estiu i durant el període estudiat entre l'hivern i la primavera, la comunitat de fitoplàncton està adaptada a captar i emmagatzemar nutrients degut a la limitació de fòsfor del medi.

Capítol 5

Matèria orgànica dissolta cromofòrica

Resum.

L'ecosistema marí del litoral de llevant de la costa de Barcelona presenta una forta pressió antropogènica. Una de les conseqüències és un alliberament crònic de matèria orgànica en el medi. En aquest capítol s'ha estudiat la Matèria Orgànica Dissolta Cromofòrica (MODC) en la zona d'estudi, posant especial atenció en les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL). També s'ha estudiat el seu cicle anual i s'ha comparat amb altres ecosistemes. Per dur-ho a terme s'han utilitzat les dades del coeficient d'absorbància a les longituds d'ona de 254, 280, 300, 340, 375, 412, i 460nm (a_{254} , a_{280} , a_{300} , a_{340} , a_{375} , a_{412} i a_{460} respectivament) i el pendent de l'espectre d'absorció entre les longituds d'ona de 275 i 295nm (S). També s'han utilitzat variables ambientals.

Segons els resultats obtinguts, el paràmetre S s'ha relacionat fortament amb la fotodegradació de la MODC i les dades del coeficient d'absorbància s'han pogut agrupar en tres conjunts diferents:

- L' a_{254} és l'única mesura que no sembla estar influenciada per la fotodegradació. Presenta un cicle anual paral·lel al del Carboni Orgànic Dissolt (COD) i s'ha observat que la producció primària fitoplanctònica sembla ser la font principal que la origina. A partir d'aquesta dada s'ha desenvolupat un model per estimar la producció primària fitoplanctònica que ha donat millors resultats que el model realitzat a partir de la concentració de la clorofil·la a.
- L' a_{300} està relacionat amb la clorofil·la a, la terbolesa i l'abundància bacteriana i és fotodegradada per la llum del sol.
- De l' a_{342} fins a l' a_{412} presenten un fort grau de fotodegradació i la clorofil·la a, la terbolesa o l'abundància bacteriana semblen ser possibles fons d'aquesta MODC.

Durant l'estiu hi ha una segregació en l'espai dels processos de producció (al fons) i de fotodestrucció (a superfície) de la MODC. Aquesta es concentra sobretot en les HCNBL on el fitoplàncton, la terbolesa i els bacteris tenen un paper important en la seva evolució. La resta de l'any, l'única font de MODC que s'ha pogut verificar és el fitoplàncton. La resta de paràmetres estudiats no s'ha observat que intervinguin en la formació o processament de la MODC.

5.1. Introducció.

La fracció de la Matèria Orgànica Dissolta (MOD) que absorbeix la llum de l'espectre UV-visible (200-800nm) s'anomena Cromofòrica (MODC). Es troba present en tots els oceans i aigües continentals i en part és responsable de la disponibilitat i qualitat de l'espectre de llum dins l'aigua. La seva presència en el mar pot afectar diferents processos fisicoquímics i biològics (Davies-Colley 1992; Walsh et al. 2003; Wrigley et al. 1988) i intervé en el cicle del carboni i del nitrogen (Mopper and Kieber 2002).

En les zones costaneres s'ha vist que l'origen de la MODC és molt divers. Es creu que la font principal és terrestre i arriba al mar a través dels rius (Blough and Del Vecchio 2002; Vodacek et al. 1997). Altres fonts de MODC són la resuspensió del sediment (Boss et al. 2001; Burdige et al. 2004), l'excreció o alliberament per part del zooplàncton i dels bacteris, el trencament de cèl·lules per part dels virus (Nelson and Siegel 2002) i l'excreció per part de les macroalgues (Hulatt et al. 2009).

Durant anys s'havia dit que el fitoplàncton no era una font directa de MODC. Això és degut a que no s'havien trobat proves de la seva producció. Només s'havien vist lleugeres correlacions entre la clorofil·la a (Cl-a) i la MODC que suggerien la intervenció dels bacteris en la seva producció (Carder et al. 1989; Rochelle-Newall and Fisher 2002; Zhao et al. 2009). Recentment, el resultat de l'estudi d'Astoreca et al. (2009) ja suggereix, a partir de mesures de Cl-a, que el fitoplàncton pot ser una font directa de MODC però no ho pot assegurar. Finalment en l'article de Romera-Castillo et al. (2010) s'ha demostrat en experiments de laboratori que el fitoplàncton també és una font directa de MOD fluorescent, una part de la MODC que pot emetre fluorescència quan és irradiada amb llum UV (Coble 1996; Coble 2007).

La causa principal de la desaparició de la MODC és la fotodegradació, produïda per la radiació solar. Aquesta trenca les molècules en altres més senzilles i incolores (Chen and Bada 1992; Moran et al. 2000). En menor mesura, el processament per part dels bacteris també modifica la MODC (Vähätalo and Wetzel 2004).

Com ja s'ha comentat en altres capítols, les aigües costaneres del litoral de llevant de Barcelona es troben sota la influència de la desembocadura del riu Besòs, de l'emissari submarí que aboca aigua procedent d'una planta de tractament d'aigües residuals i de la resuspensió de sediments i partícules

orgàniques en el fons. A més a més, a l'estiu hi ha la presència de les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL), unes estructures productives molt actives que concentren bona part de l'activitat biològica en aquesta època de l'any (capítol 3 i 6). El conjunt d'aquests factors pot intervenir en la dinàmica d'aquesta MODC en l'ecosistema marí de Barcelona.

Per entendre el paper de la MODC en la zona d'estudi s'han analitzat les dades d'absorbància de la MODC (aMODC), juntament amb altres paràmetres ambientals. Aquestes dades s'han agrupat en tres conjunts diferents que s'han estudiat per separat:

- a) Mostres de tots els mostrejos i experiments.
- b) Dades dels mostrejos d'estiu, ja que és el període en que sempre s'han detectat les HCNBL (campanyes PUDEM i EMI).
- c) Dades dels mostrejos en els que s'han realitzat experiments de producció primària (campanyes EMI de l'estiu del 2009 i de l'hivern-primavera del 2010).

Les dades de l'aMODC s'han obtingut amb la lectura de l'absorbància de la mostra d'aigua entre 200 i 800nm. A partir d'aquest espectre d'absorbància s'ha de decidir quines dades s'han d'utilitzar. No hi ha un consens sobre quins paràmetres s'han de fer servir i com s'han d'obtenir. Generalment hi ha 2 tipus de paràmetres bàsics: el coeficient d'absorbància (a_λ) i el pendent de l'espectre d'absorció (S).

El coeficient d'absorbància (a_λ) és una mesura de la concentració de la MODC. Hi ha pocs estudis que intentin comprendre el significat de les diferents longituds d'ona utilitzades per obtenir aquest paràmetre. La MODC que absorbeix a λ més petites sembla ser que presenta pesos moleculars més baixos, en canvi la MODC que absorbeix a λ més grans presenta pesos moleculars més elevats (Corin et al. 1996; Helms et al. 2008). Del Vecchio i Blough (2004a) segons el seu comportament en els experiments que realitzen, agrupen les diferents mesures de concentració de la MODC en tres. La MODC mesurada al voltant dels 250nm, al voltant dels 300nm i dels 390nm en endavant.

El pendent de l'espectre d'absorció (S) s'ha vist que varia segons si la MODC és d'origen marí o terrestre, el grau de fotodegradació de la MODC o si intervé la comunitat bacteriana en el seu processament. També s'utilitza com a mesura de la labilitat o refractància de la MODC (Coble 2007; Del Vecchio and Blough 2004b; Nelson et al. 2007; Nelson et al. 2010). Aquí també hi ha discrepàncies en

quina és la secció de l'espectre d'absorbància que s'ha d'ajustar i quin tipus d'ajust s'ha de realitzar. En aquest estudi s'ha optat per calcular els paràmetres més utilitzats en la literatura i mostrar aquells que proporcionen informació interessant.

Els objectius d'aquest capítol són:

- 1) Caracteritzar la distribució i variabilitat de la MODC en les aigües costaneres de Barcelona posant èmfasi en les HCNBL i comparar-ho amb altres ecosistemes.
- 2) Entendre els processos que controlen la MODC en la zona d'estudi.
- 3) Mostrar que la MODC és produïda directament pel fitoplàncton per mecanismes fisiològics propis.

5.2. Resultats.

5.2.1. Descripció de la MODC en la zona d'estudi.

Les mesures d'absorbància de la MODC d'aquest estudi estan en el rang de dades mesurades en altres ecosistemes costaners (taula 5.1).

Regió	a254 (m ⁻¹)	a300 (m ⁻¹)	a355 (m ⁻¹)	a375 (m ⁻¹)	S (nm ⁻¹)	Ref.
Badia de Blanes	1.58 ± 0.02	-	-	-	-	(1)
Georgia Bight (prop de la costa)	3.37 ± 0.01	1.33 ± 0.15	-	-	0.024 ± 0.002	(2)
Georgia Bight (lluny de la costa)	1.78 ± 0.06	0.40 ± 0.03	-	-	0.036 ± 0.001	(2)
Chesapeake Bay Bridge	92.9 - 143.2	51.5 - 83.0	-	-	0.019 - 0.023	(2)
Oceà Atlàntic	-	0.31	-	-	-	(3)
Oceà Pacífic	-	0.35	-	-	-	(4)
Est del Mar Carib (riu Orinoco)	-	0.3 - 9.1	-	-	-	(5)
Riu Orinoco	-	22.6 - 57.3	-	-	-	(6)
Golf de Lleó (desenboc. Rhone)	-	-	0.05 - 1.71	-	-	(7)
Estuari de l'Amazones	-	-	0.14 - 3.12	-	-	(8)
Estuari del riu Pearl	-	-	0.24 - 1.93	-	-	(9)
Badia de Villefranche sur mer	-	-	-	0.15 - 0.40	-	(10)
Mar de Greenland	-	-	-	0.05 - 0.77	-	(11)
Zona costanera de Bèlgica	-	-	-	0.20 - 1.31	-	(12)
Mar Bàltic	-	-	-	0.81 - 1.95	-	(13)
Costa de Barcelona	1.65 ± 0.18	0.96 ± 0.15	0.18 ± 0.04	0.13 ± 0.03	0.030 ± 0.003	(14)

Taula 5.1. Dades dels paràmetres de la MODC d'aquest estudi i extrets d'altres estudis. Hi ha dades de valors puntuals, de rangs i de promitjos i desviació estàndard. Referències: (1) Romera-Castillo (2011); (2) Helms et al. (2008); (3) Kitidis et al. (2006); (4) Zafiriou et al. (2003); (5) Del Castillo et al. (1999); (6) Battin (1998); (7) Ferrari (2000); (8) Green i Blough (1994); (9) Hong et al. (2005); (10) Bricaud et al. (1981); (11) Stedmon i Markager (2003); (12) Astoreca et al. (2009); (13) Kowalczuk et al. (2005); (14) aquest estudi.

En resum, els valors de concentració de MODC en les zones costaneres solen ser superiors als de mar obert, però inferiors als valors d'aigües continentals o estuaris (Coble 2007). En la mateixa línia també està emmarcat el paràmetre S. Els valors d'aquest paràmetre en zones de costa són inferiors als valors de mar obert, però superiors als d'aigües continentals o estuaris.

Per sintetitzar d'una manera senzilla la informació continguda en les dades de mesura de la MODC s'ha realitzat una Anàlisi de Components Principals (ACP). S'han utilitzat les mesures de concentració de la MODC a partir dels coeficients d'absorbància de les longituds d'ona de 254, 280, 300, 340, 375, 412, i 460nm (a254, a280, a300, a340, a375, a412 i a460 respectivament) i el pendent de l'espectre d'absorció entre les longituds d'ona de 275 i 295nm (S) del conjunt de totes les mostres.

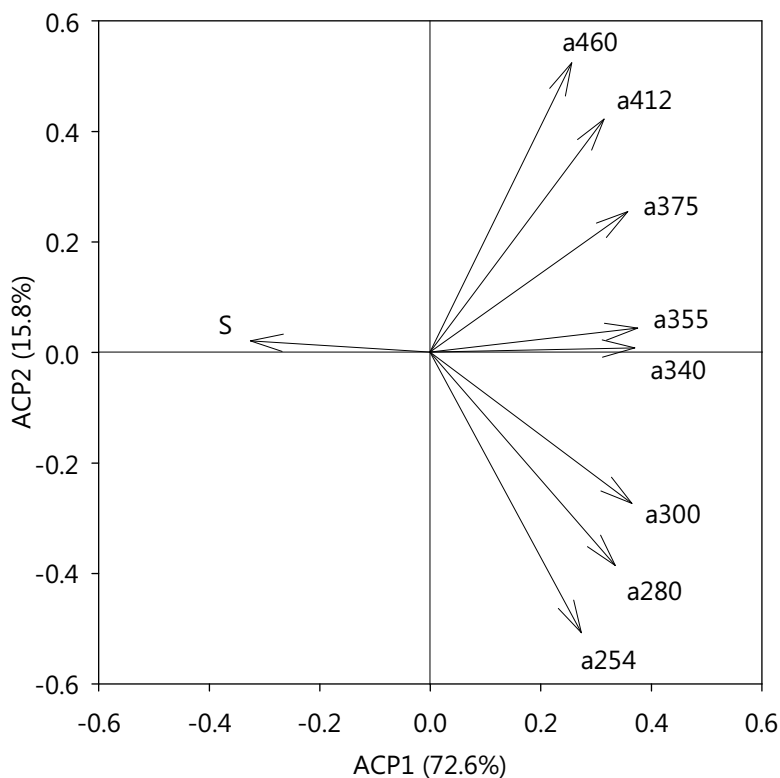


Figura 5.1. Distribució dels paràmetres descriptors de la MODC en l'espai dibuixat pels eixos ACP1 i ACP2 de l'anàlisi de components principals realitzat amb les dades de tots de les campanyes PUDEM i EMI. En cada eix, entre parèntesi hi ha el percentatge de la variabilitat total explicada.

L'eix ACP1 explica un 72.6% de la variància. Aquest eix ens agrupa tots els coeficients d'absorbància en el cantó positiu, indicant abundància de MODC. En el cantó negatiu es situa el paràmetre S. L'eix ACP2 explica un 15.8% de la

variància. Aquest eix separa els diferents coeficients d'absorbància. En el cantó positiu es situen els corresponents a longituds d'ona elevada mentre que en el cantó negatiu es situen els de longitud d'ona baixa. La S es situa prop del zero (figura 5.1).

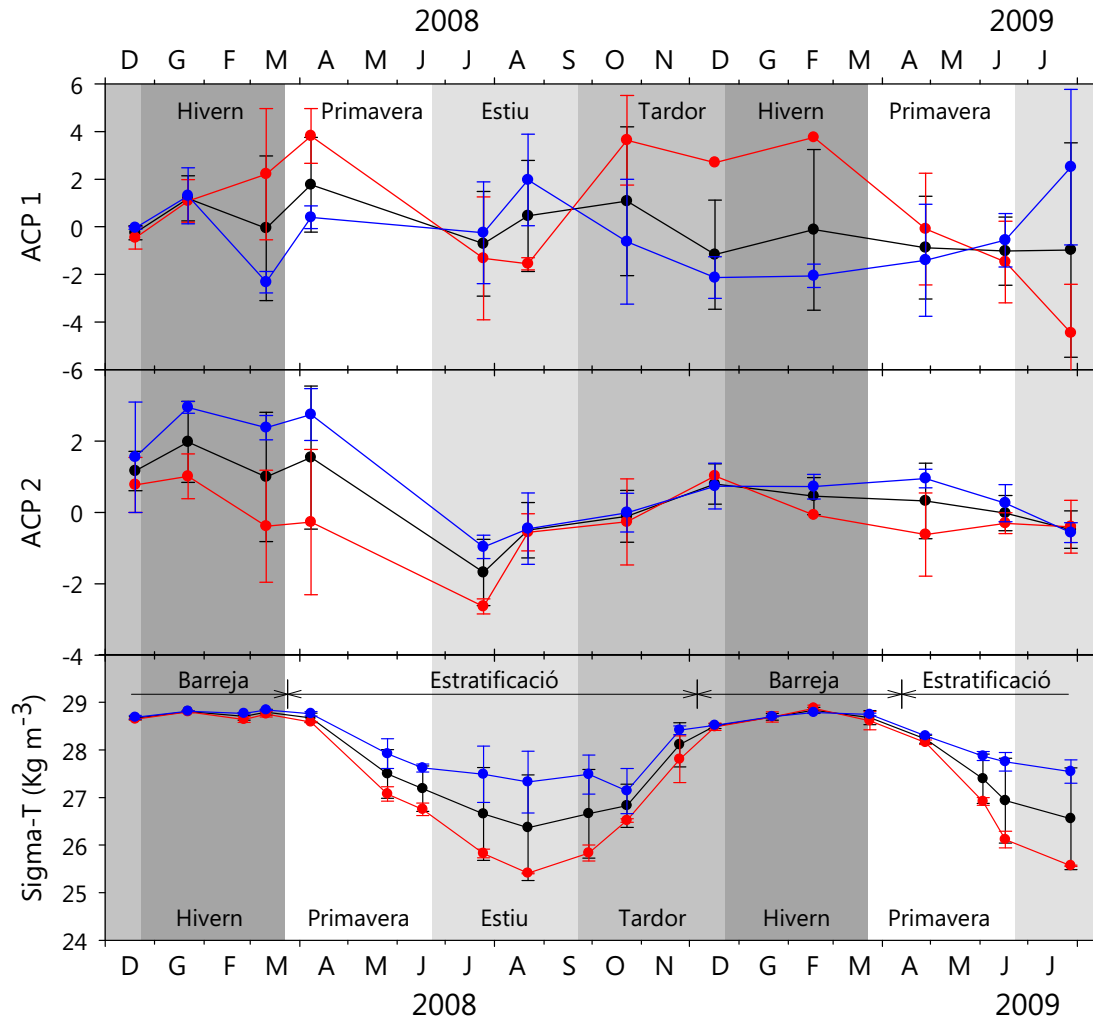


Figura 5.2. Sèrie temporal dels valors dels eixos ACP1 i ACP2 de l'anàlisi de components principals de la MODC. També es representa la sèrie temporal de la densitat (Sigma-T) com a referència de l'estat d'estratificació de la columna d'aigua. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres de fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

Al llarg de la sèrie temporal, l'eix ACP1 va presentar un valor promig bastant constant, però es pot veure que hi va haver una oscil·lació oposada de l'abundància de MODC entre superfície i fons. En general a superfície es van trobar valors elevats de concentració de MODC. En canvi, en el fons es van

presentar valors elevats únicament durant els mesos d'estiu, quan la columna d'aigua estava ben estratificada (figura 5.2).

L'eix ACP2 va tenir un comportament diferent. Al fons va presentar valors més elevats durant l'hivern, primavera i inicis d'estiu. La resta de l'any entre superfície i fons aparentment no hi va haver diferències. A més a més, en el 2008 les diferències entre superfície i fons van ser més accentuades i en general els valors d'aquest eix també van ser més elevats que en el 2009.

Campanyes EMI	Hivern-Primavera	Estiu	Estiu superfície	HCNBL
ACP1	-2.66 ± 0.73	1.03 ± 2.17	-1.27 ± 2.46	1.53 ± 1.77
ACP2	-0.15 ± 0.55	-0.38 ± 0.71	-0.66 ± 0.94	-0.32 ± 0.66

Taula 5.2. Promitjos ± desviació estàndard dels valors dels eixos ACP1 i ACP2 de les campanyes EMI.

En les campanyes EMI, el període d'hivern-primavera del 2010 va presentar valors força baixos de l'ACP1. En canvi, a l'estiu del 2009 en general van ser més elevats. Però si s'analitza amb més detall es pot veure que en les capes superficials de l'estiu es van donar valors negatius de l'eix ACP1. En canvi, en les HCNBL es van donar valors elevats d'aquest eix. Els valors de l'eix ACP2 en les campanyes EMI van ser en general negatius. Les capes superficials d'estiu van presentar el promig més negatiu, seguit de les HCNBL i per últim les campanyes d'hivern-primavera (taula 5.2).

En la figura 5.3 hi ha representats els cicles anuals dels diferents paràmetres de concentració de la MODC utilitzats en aquest estudi. Segons les dades de l'a254, el màxim de MODC es situa al voltant del més d'agost, mentre que el mínim es dona en els mesos d'hivern. Comparant el cicle de superfície i fons es pot veure com els valors de superfície solen ser més elevats, exceptuant el més d'agost, on succeeix el contrari. Aquest màxim en el fons es repeteix en els mesos d'agost de totes les mesures de concentració de MODC.

Els valors de MODC extrets a partir de longituds d'ona elevades presenten diferències en aquest comportament. A partir dels 340nm, aquest període de valors més elevats en el fons s'amplia a finals de primavera i tot l'estiu, i fins i tot als mesos d'hivern del 2008. A més a més, en aquestes longituds d'ona, el cicle anual passa a ser a l'inrevés. És a dir, el mínim anual es dona en el més d'agost mentre que el màxim es dona en els mesos de tardor o hivern.

El promig del paràmetre S va presentar un cicle anual amb uns valors més o menys constants al voltant de 0.030nm^{-1} (figura 5.4). Si es compara l'evolució de fons i de superfície es pot observar com al llarg de l'any la S va ser més elevada en el fons, però en els mesos d'estiu va passar a ser més elevada a superfície.

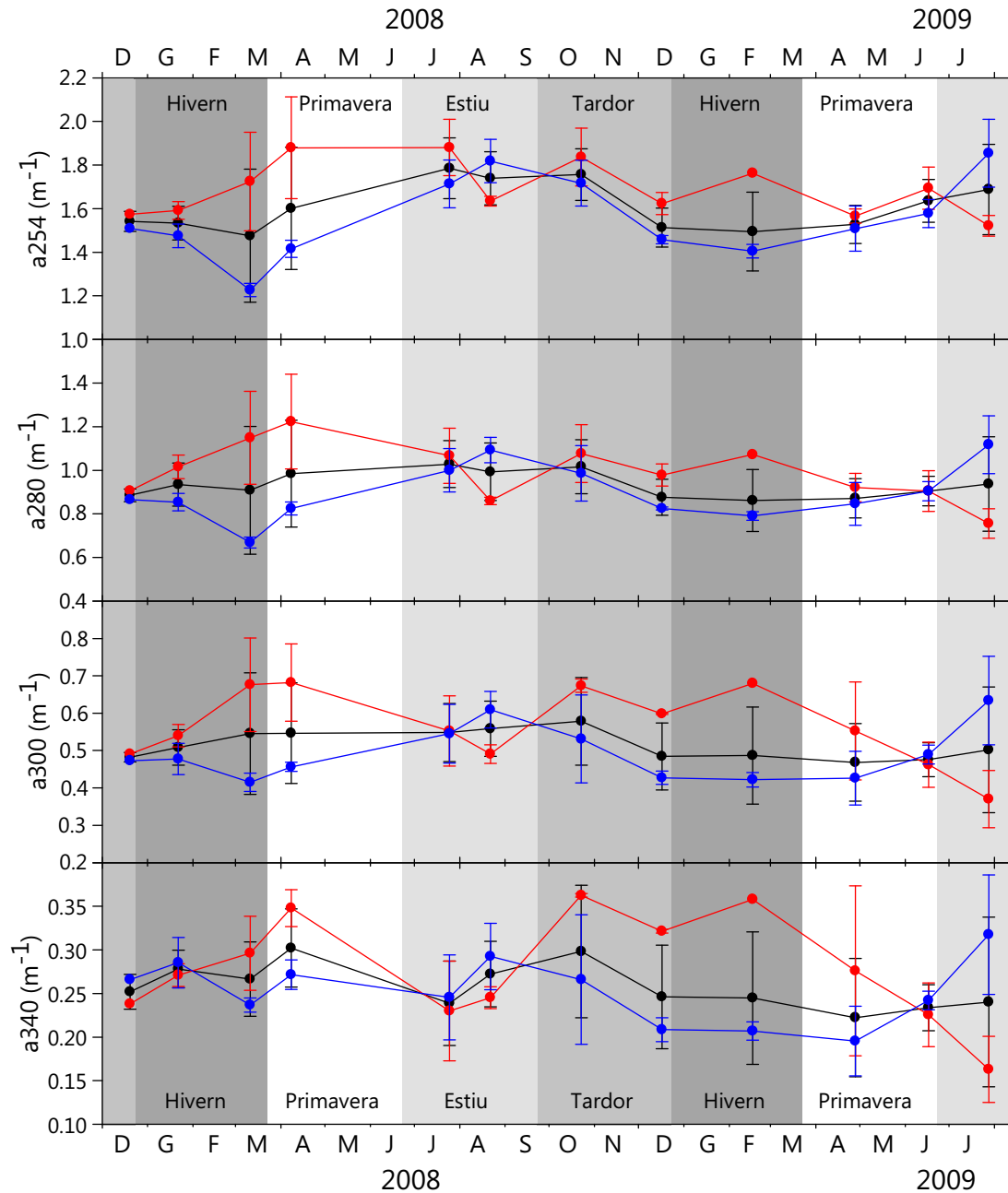


Figura 5.3. Sèries temporals de la concentració de MODC de les λ 254nm, 280nm, 300nm i 340nm. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

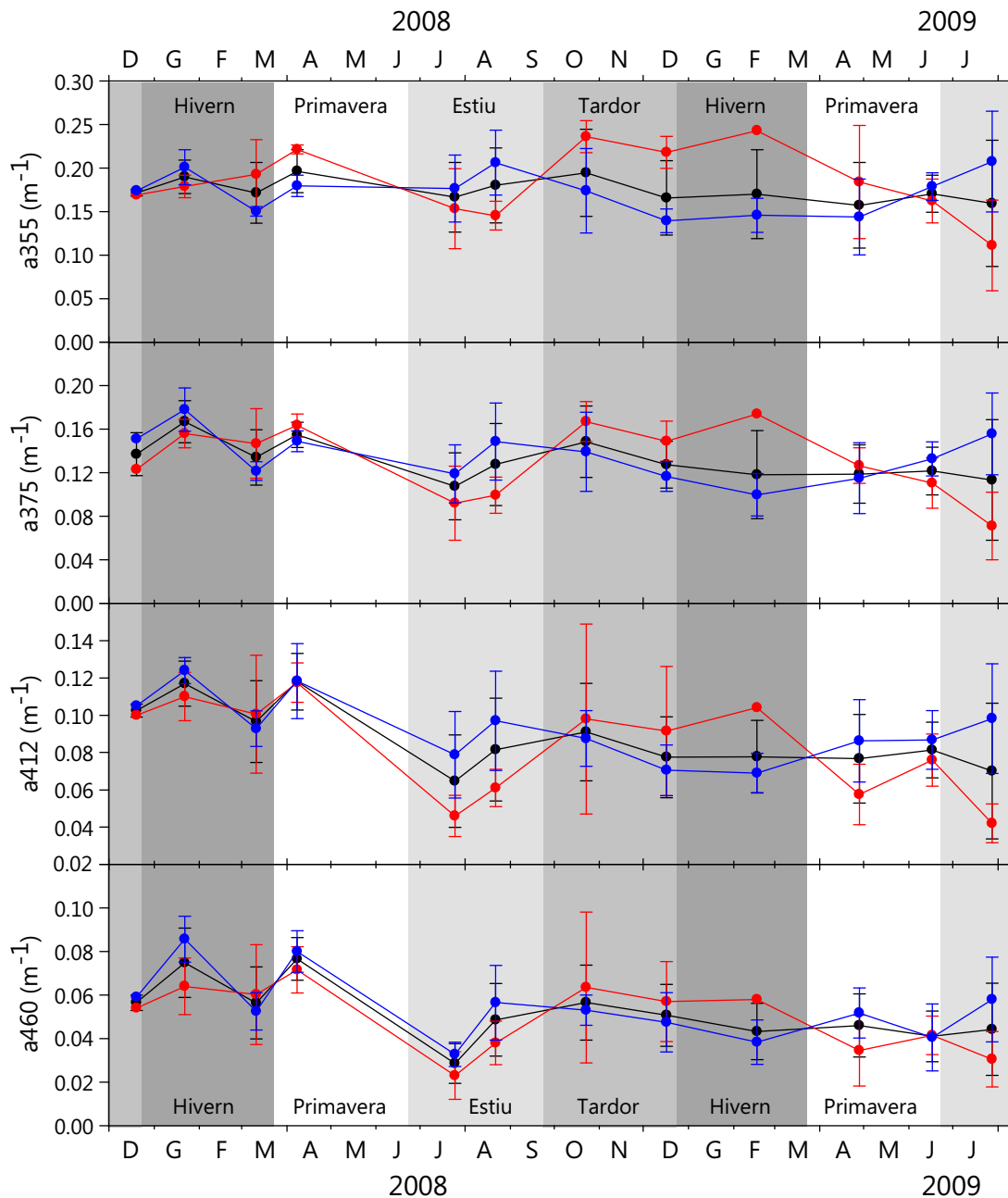


Figura 5.3 (cont.). Sèries temporals de la concentració de MODC de les λ 355nm, 375nm, 412nm i 460nm. En negre es representa el promig total, en vermell el promig de les mostres superficials i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

El paràmetre S i la concentració de MODC van presentar una elevada correlació significativa i negativa entre ells. La correlació més bona es va donar amb l' a_{340} ($r^2 = 0.73$, $p < 0.001$, $n = 120$) i la més dolenta amb l' a_{254} ($r^2 = 0.19$, $p < 0.001$, $n = 120$).

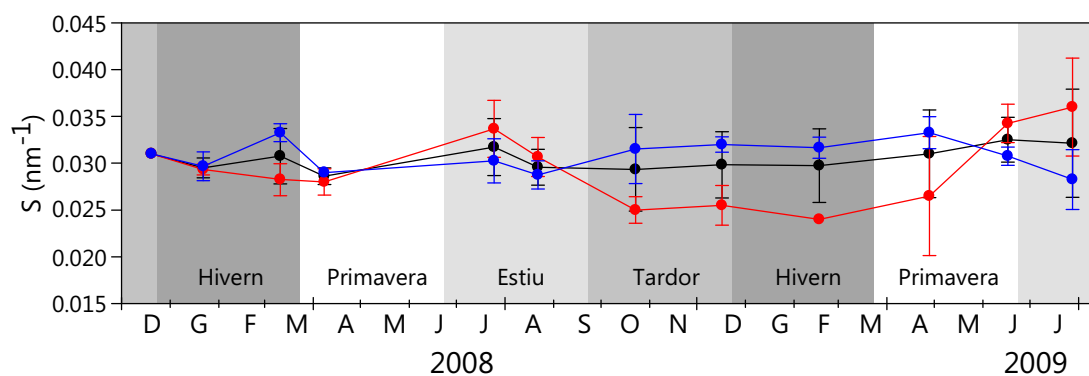


Figura 5.4. Sèrie temporal del paràmetre S. En negre es representa el promig total; en vermell el promig de les mostres superficials, i en blau el promig de les mostres del fons. Les barres mostren la desviació estàndard.

5.2.2. Influències sobre la MODC en la zona d'estudi.

Per conèixer quins factors van afectar la MODC en l'ecosistema estudiat s'ha realitzat una altra ACP. En aquest cas s'han utilitzat les puntuacions dels eixos ACP1 i ACP2 de l'anàlisi anterior com a síntesi de la informació de la MODC i els paràmetres ambientals de la salinitat, temperatura, proporció de nutrients inorgànics dissolts (N:P), terbolesa, concentració de la Cl-a i abundància de bacteris. En aquest darrer paràmetre s'ha aplicat una transformació logarítmica ($y = \log(x+1)$).

Els eixos 1 i 2 resultants d'aquest ACP expliquen un 30.3% i un 22.4% de la variabilitat respectivament (figura 5.5). En el diagrama que formen aquests 2 eixos es pot observar com l'abundància de la MODC, representada per la fletxa de l'eix ACP1, es va associar positivament amb la terbolesa, l'abundància bacteriana i la Cl-a i negativament amb la proporció de nutrients. És a dir, que aparentment la MODC es va localitzar allà on també hi havia bacteris, fitoplàncton i terbolesa i a més a més la proporció N:P era més baixa i per tant proporcionalment hi havia més fòsfor. En canvi, l'eix ACP2 es va associar als paràmetres de salinitat i temperatura. En aquest cas està indicant que en aigües denses va predominar MODC de λ elevada i al revés.

Si s'analitzen per separat els diferents paràmetres de la MODC, es pot observar com el seu comportament va ser diferent. L'a254 i el Carboni Orgànic Dissolt (COD) van estar correlacionats de manera positiva i significativa entre ells, i en ambdós casos també va existir una correlació significativa positiva amb la

temperatura (taula 5.3; $r^2 = 0.55$, $p < 0.001$, $n = 120$ entre el COD i la temperatura). Les correlacions de la temperatura amb la resta de paràmetres de concentració de la MODC, a longituds d'ona més elevades, van anar canviant gradualment de positives a negatives, tot i que les úniques que van ser significatives van ser l'a375 i l'a412. El paràmetre S també va presentar una correlació positiva i significativa amb la temperatura (taula 5.3).

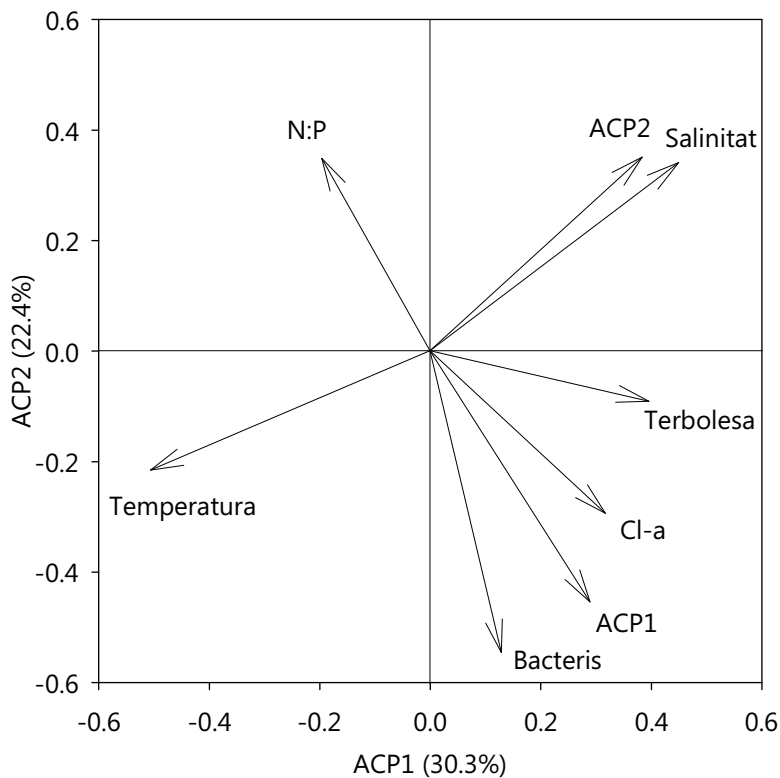


Figura 5.5. Representació gràfica de l'espai dibuixat pels eixos 1 i 2 del segon ACP amb diferents paràmetres ambientals i les puntuacions de l'eix 1 i 2 del primer ACP realitzat en aquest capítol. En cada eix, entre parèntesi hi ha el percentatge de la variabilitat total explicada.

En el conjunt de dades d'estiu el comportament dels paràmetres de concentració de la MODC amb la temperatura i el COD va ser diferent. L'a254 ja no estava correlacionada significativament amb la temperatura. La resta de paràmetres de la concentració de la MODC si que van passar a estar correlacionats de forma positiva i significativa amb la temperatura, sent l'a375 el paràmetre que va presentar la millor dada estadística. La S va millorar la seva correlació amb la temperatura (figura 5.6).

El COD únicament va tornar a presentar una correlació significativa amb l'a254 en el conjunt de dades que presentaven mesures de producció primària, que

inclouen dades d'estiu i d'hivern-primavera. Amb la resta de paràmetres de la MODC no va correlacionar significativament ni en el conjunt de dades d'estiu ni en el conjunt de dades de producció primària d'estiu i d'hivern-primavera.

La terbolesa, en el conjunt total de dades, només va presentar una correlació positiva significativa amb l'a375. Amb la S va presentar una correlació negativa però no significativa (taula 5.3). En canvi, en les dades d'estiu, tots els paràmetres de la concentració de la MODC, excepte l'a254 i l'a460, van passar a tenir una correlació significativa positiva amb la terbolesa. En aquest cas l'a375 també és la que va presentar la millor correlació amb la terbolesa. La correlació negativa de la terbolesa amb la S va esdevenir significativa (figura 5.6).

r	Temperatura	COD	Clorofil·la a	Terbolesa	Ab. Bacteriana
a254	0.41**	0.42**	0.16	0.03	0.24
a280	0.10	0.29*	0.27	0.13	0.26
a300	0.00	0.22	0.31*	0.17	0.24
a340	-0.14	0.09	0.39**	0.17	0.21
a355	-0.14	0.02	0.37**	0.25	0.31*
a375	-0.29*	-0.10	0.40**	0.30*	0.29*
a412	-0.32*	-0.11	0.34**	0.27	0.22
a460	-0.21	-0.01	0.22	0.16	0.07
S	0.34**	0.07	-0.37**	-0.24	-0.20

Taula 5.3. Correlacions entre els diferents paràmetres de la MODC i la temperatura, el COD, la clorofil·la a, la terbolesa i l'abundància bacteriana; pel conjunt total de dades (n=120). * p < 0.01. ** p < 0.001 amb l'ajust de Bonferroni.

La Cl-a en el conjunt de dades total va presentar una correlació significativa i positiva amb els paràmetres de la MODC de l'a300 fins a l'a412, sent amb l'a375 la més elevada de totes. La S va presentar una correlació negativa significativa amb la Cl-a (taula 5.3). En les dades d'estiu es pot observar el mateix comportament, tot i que les correlacions van ser més bones, tant amb els diferents paràmetres de concentració de la MODC com amb la S (figura 5.6).

L'abundància bacteriana en el conjunt total de dades va presentar una correlació significativa i positiva amb l'a355 i l'a375, sent la primera la més elevada. La resta de paràmetres de la concentració de la MODC no van arribar a presentar una correlació prou significativa. Amb la S va presentar una correlació negativa, però no va arribar a ser significativa (taula 5.3). En les dades d'estiu es va repetir el mateix patró (figura 5.6).

L'anàlisi de totes les dades exceptuant les d'estiu no va resultar en cap correlació significativa entre els paràmetres de la MODC i la Cl-a, la terbolesa o l'abundància bacteriana.

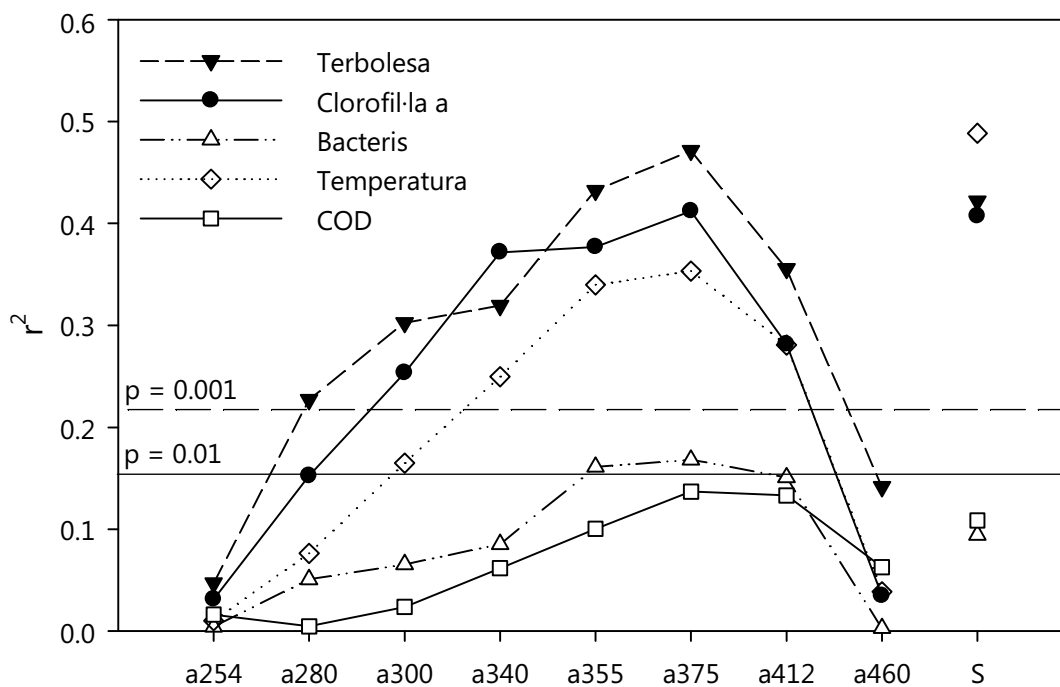


Figura 5.6. Correlacions de la MODC amb la terbolesa, la clorofil·la a, l'abundància bacteriana, la temperatura i el COD amb les dades d'estiu (n=57). Les línies horitzontals marquen el nivell de significació amb l'ajust de Bonferroni.

Per últim, hi ha el conjunt de dades dels mostrejos que s'ha mesurat la producció primària. En la figura 5.7 es poden veure quines correlacions hi va haver entre els paràmetres de concentració de la MODC i la Cl-a, la terbolesa, l'abundància bacteriana i la Producció Primària Dissolta (PP_{COD}).

Durant l'estiu (figura 5.7b), els paràmetres analitzats es van comportar més o menys igual. La terbolesa i l'abundància bacteriana van tenir correlacions significatives i positives amb les concentracions de MODC des de l'a254, en ambdós paràmetres; fins l'a375 en la terbolesa i fins a l'a412 en l'abundància bacteriana. La Cl-a va presentar unes correlacions més bones. La PP_{COD} va tenir una correlació significativa i positiva molt bona amb l'a254 i l'a280, millor que la Cl-a. A longituds d'ona més elevades la correlació va disminuir fins que a l'a460 va deixar de ser significativa. La S va presentar correlacions positives significatives amb la PAR i la temperatura, mentre que va presentar correlacions negatives significatives amb la Cl-a, la terbolesa i l'abundància bacteriana.

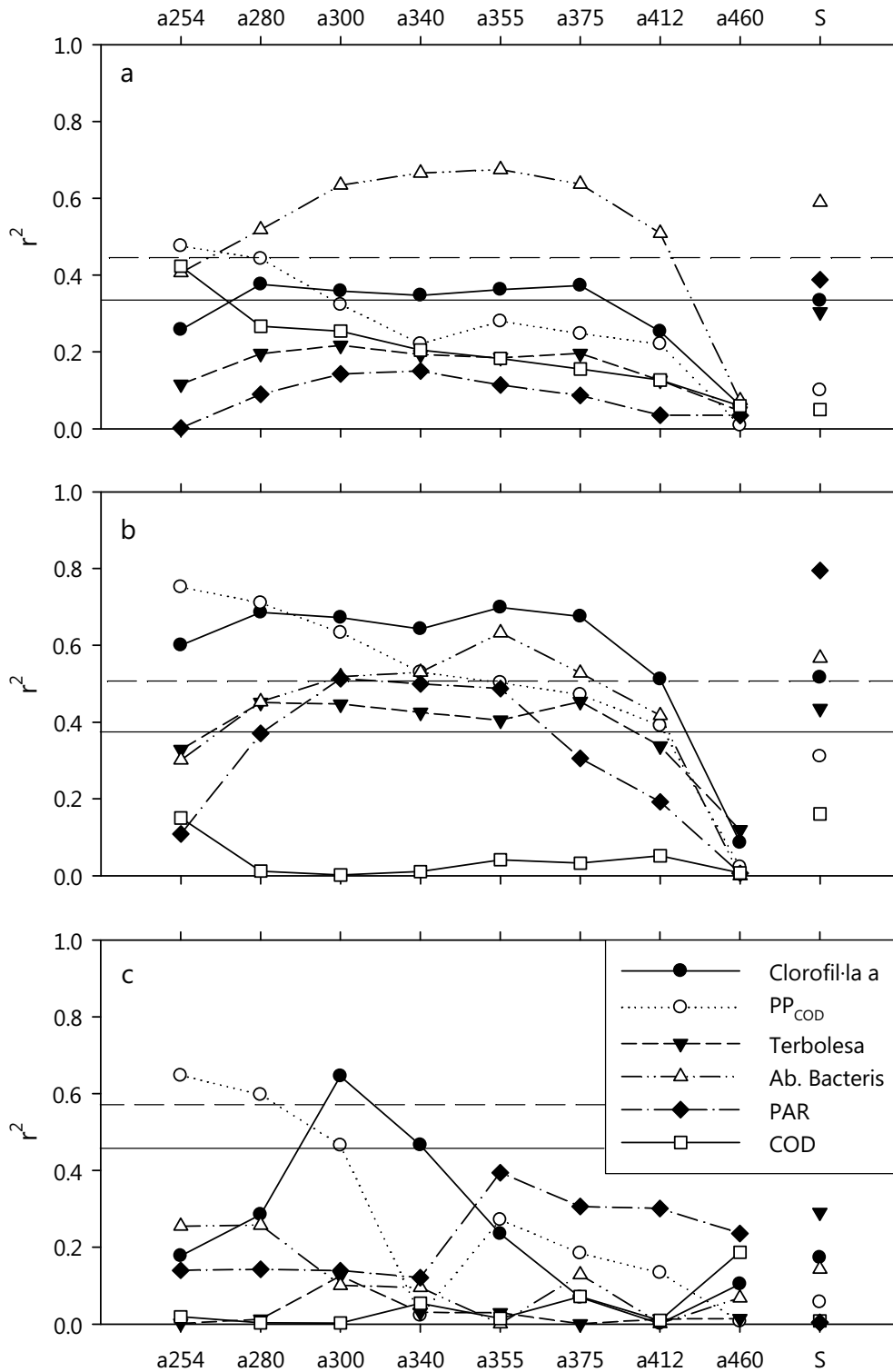


Figura 5.7. Correlacions de la MODC amb la clorofil·la a, la Producció Primària Dissolta (PP_{COD}), la terbolesa, l'abundància bacteriana, la PAR i el COD amb les dades de mostrejos amb mesures de producció primària. (a) Amb totes les dades ($n=26$). (b) Amb les dades d'estiu ($n=16$). (c) amb les dades d'hivern ($n=10$). La línia horitzontal contínua marca el nivell de significació $p=0.01$ i la línia horitzontal discontinua marca el nivell de significació $p=0.001$, ambdós amb l'ajust de Bonferroni.

A l'hivern ni la terbolesa ni l'abundància bacteriana van presentar bones correlacions amb la concentració de MODC. En canvi, la Cl-a amb l'a300 i l'a340 i la PP_{COD} amb l'a254, l'a280 i l'a300 són els únics paràmetres que van presentar correlacions significatives i positives. Cap paràmetre va correlacionar significativament amb la S (figura 5.7c).

Quan s'analitzen les dades de totes les campanyes amb mesures de producció primària, el que s'observa és que la PP_{COD} va seguir sent el paràmetre que millor va correlacionar positivament i significativament amb l'a254 (figura 5.7a). L'abundància bacteriana és la que va presentar les correlacions significatives i positives més elevades amb els altres paràmetres de MODC. La Cl-a també va presentar bones correlacions positives entre l'a280 i l'a375, però en aquest cas es troben just en el límit de no arribar al nivell de significació $p = 0.01$. La terbolesa no va presentar cap correlació significativa amb els paràmetres de la concentració de MODC. El paràmetre S va correlacionar de manera positiva i significativa amb la PAR i de manera negativa i significativa sobretot amb l'abundància bacteriana i també amb la Cl-a.

5.3. Discussió.

5.3.1 Descripció de la MODC.

En els ecosistemes marins el cicle anual de la temperatura ajuda a emmarcar el comportament estacional que poden presentar els paràmetres. En l'ecosistema costaner de Barcelona, tant el COD com l'a254 presenten una bona correlació amb la temperatura. Aquest fet queda representat en la figura 5.8 on es pot observar com el cicle anual del COD i sobretot de l'a254 estan força acoblats al de la temperatura.

Aquest fet defineix un cicle anual en el qual la barreja vertical d'hivern buida les aigües costaneres de MOD fins a nivells basals i a partir d'aquí es va acumulant fins el seu màxim a l'estiu, degut a la dominància de producció de MOD respecte el seu processament o destrucció. Aquesta dinàmica també es presenta a la Badia de Blanes (Romera-Castillo 2011). Però el cicle de la Badia de Blanes és més definit que no pas el de l'ecosistema del litoral de Barcelona, sobretot pel que fa al COD, ja que presenta certes irregularitats. Això pot ser degut a que la Badia de Blanes és considerat un sistema costaner oligotròfic que esporàdicament rep entrades de nutrients i de carboni orgànic durant períodes de pluges (Guadayol et al. 2009). En canvi l'ecosistema litoral de Barcelona es

caracteritza per presentar una forta pressió crònica d'entrada de nutrients i MOD a través de la desembocadura del riu Besòs, l'emissari submarí i la resuspensió de sediments i partícules orgàniques.

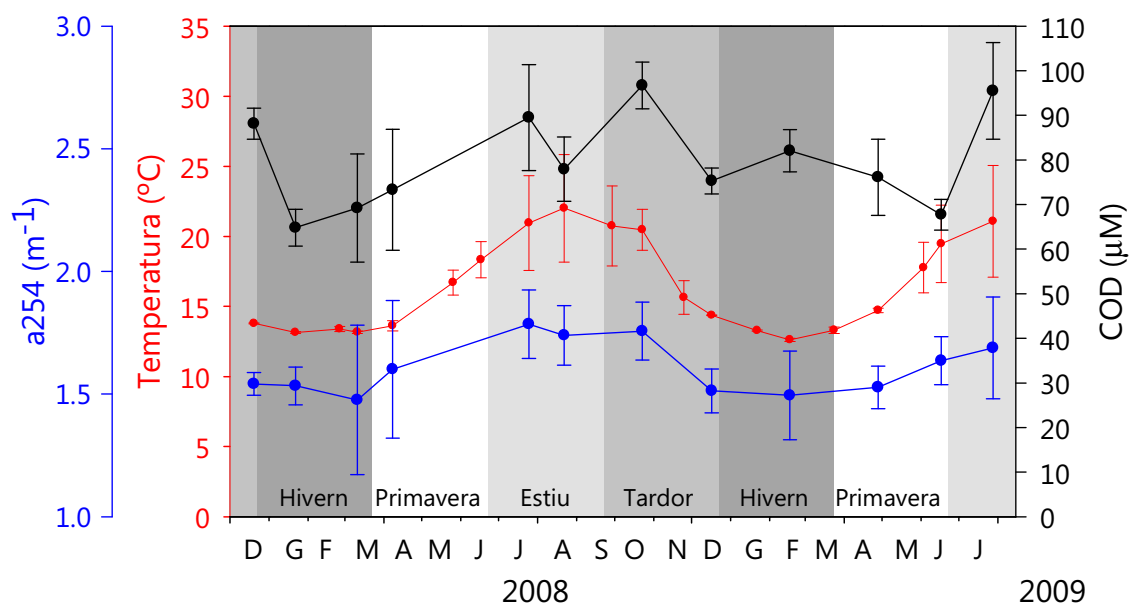


Figura 5.8. Sèries temporals del promig total de cada mostreig de la temperatura (vermell), COD (negre) i a254 (blau). Les barres mostren la desviació estàndard.

En la zona d'estudi a l'estiu també hi ha la presència de les HCNBLs (capítol 3). Aquestes estructures acumulen material resuspès, aigües procedents de l'emissari submarí, Cl-a i bacteris. Tots aquests elements són fonts de MODC (Coble 2007). Per tant aquestes estructures, i tots els processos en els que estan implicades, són les responsables de que en els mesos d'estiu la MODC del fons augmenti respecte els nivells de superfície, i fins i tot els superi.

No obstant, aquest cicle anual de l'a254 es va desdibuixant a mesura que s'analitzen les longituds d'ona superiors. Aquest fet pot estar relacionat amb la llum del sol. Se sap que la llum produeix una elevada fotodestrucció de la MODC (Coble 2007; Nelson et al. 2010; Nelson et al. 1998; Vähätalo and Wetzel 2004) i que pocs fotons de longituds d'ona inferiors a 300nm arriben a la superfície del mar, ja que queden absorbits per l'atmosfera (Campbell 1977). Com a resultat, el cicle anual de la MODC mesurada amb longituds d'ona cada vegada superiors pot estar més afectat per la fotodegradació i per tant pot estar més desdibuixat.

Una prova d'aquest fenomen és que en les dades d'estiu del 2009, els paràmetres de mesura de la concentració de MODC de 254nm a 412nm estan correlacionats negativament amb la PAR, però únicament són significatives a partir de l'a280 fins a l'a375 (figura 5.7b). En la mateixa línia però a nivell més general, en totes les dades d'estiu s'observa que els paràmetres de mesura de concentració de la MODC de l'a280 a l'a412 estan correlacionats de forma negativa i significativa amb la temperatura. En aquest cas la temperatura es pot interpretar com una aproximació a la quantitat de llum.

A l'estiu, degut a l'estratificació de les aigües, l'aigua més freda es troba al fons i rep menys llum i l'aigua més calenta es troba en superfície i rep més llum. A més a més, a mesura que avança l'estiu, l'aigua es va escalfant més degut a la major durada del dia i també rep més llum. És a dir, a l'estiu les aigües més calentes han rebut més llum que les aigües més fredes, de manera que el fenomen de la fotodegradació és més accentuat en les primeres.

Aquest fet també està relacionat amb el comportament del paràmetre S. S'ha vist que per acció de la llum augmenta el seu valor. Aquest comportament està entès com una senyal de fotodegradació (Coble 2007; Vodacek et al. 1997). En aquest estudi, això es nota sobretot als estius. A més PAR, o temperatura, com a aproximació al paràmetre de la llum; els valors de S són més elevats. Segurament aquest fenomen està accentuat pel fet que a l'estiu, en la zona d'estudi, les capes superficials de la columna d'aigua no presenten gaire activitat biològica, sinó que aquesta activitat es centra més en les HCNBL situades a prop del fons (capítol 6). Això comporta que a les capes d'aigua més superficials hi ha més fotodestrucció que no pas producció de MODC i en canvi, a les capes fondes hi ha més producció de MODC que no pas fotodestrucció.

Els factors que semblen associats a valors baixos de S són la Cl-a, la terbolesa i l'abundància bacteriana. Aquest últim sembla anar associat a la disminució de la S únicament quan s'analitzen les dades d'estiu dels mostresos de producció primària, però en aquest cas presenta una correlació negativa molt elevada. La terbolesa només va associada a la disminució de la S a l'estiu, mentre que la Cl-a ho fa en el conjunt de dades total i en el d'estiu. Per tant, sembla que els paràmetres que poden afectar la S varien la seva incidència segons l'escala temporal a la qual s'analitzen.

5.3.2. Caracterització de la MODC.

Segons la relació que té la MODC amb les variables de Cl-a, terbolesa, abundància bacteriana i producció primària dissolta, s'observa que els diferents paràmetres que en mesuren la seva concentració es poden agrupar d'una manera molt semblant a la que realitzen Del Vecchio & Blough (2004a):

L'a254 clarament s'associa a la producció primària dissolta. L'a300 a l'hivern del 2010 s'associa exclusivament a la Cl-a. I de l'a340 a l'a412 que a l'hivern del 2010 no s'associa a cap paràmetre però que a l'estiu del 2009 o en el conjunt de les dades s'associa a la Cl-a, la terbolesa i l'abundància bacteriana.

D'acord amb aquestes dades es pot afirmar que en aquest estudi la producció primària dissolta fitoplanctònica és responsable directa de la MODC de l'a254. Aquesta MODC, que consisteix en substàncies de baix pes molecular, s'ha associat a molècules nitrogenades (Bricaud et al. 1981; Steinberg et al. 2004) però també a aminoàcids, sucres i vitamines entre altres (Zika 1981). Segons el capítol 6, en aquest estudi la producció primària dissolta sembla ser el resultat d'un procés actiu en que la comunitat de fitoplàncton no té les condicions òptimes o li deu mancar algun element. Així no pot assolir la màxima taxa de producció primària. En conseqüència, l'aparell fotosintètic continua actiu, però d'aquesta manera es generen compostos de baix pes molecular que són excretats (Fogg 1983; Margalef 1998a; Wood and Van Valen 1990).

És la primera vegada que s'estableix aquesta relació. Fins aquest estudi no hi ha hagut cap altre treball que relacioni les dades de MODC amb mesures reals de producció primària. Únicament hi ha constància de que s'ha comparat la MODC amb la producció primària en l'article de Carder et al. (1989), però sense treure'n cap conclusió clara. Tot i que Carder et al. realment fan una comparació de la Cl-a amb la MODC.

La MODC de l'a300 sembla tenir un possible origen en la Cl-a, en processos que poden estar relacionats o no amb la producció primària. Probablement, aquesta correlació tan elevada entre Cl-a i l'a300 de les dades del conjunt d'estiu dels mostrejos amb mesures de producció primària no s'ha observat en la resta de mesures pel tipus i l'època de mostreig. En les campanyes EMI de producció primària la recol·lecció de mostres es va fer de forma més precisa i es van processar immediatament després de la recol·lecció.

En el conjunt de dades d'estiu, la terbolesa i l'abundància bacteriana també apareixen com a possibles orígens d'aquesta MODC (figura 5.7b). Aquest

possible origen podria ser degut a una coincidència en l'espai de la Cl-a amb la terbolesa ($r = 0.67$, $p < 0.001$, $n = 57$) i l'abundància bacteriana ($r = 0.59$, $p < 0.001$, $n = 57$). Aquesta correlació elevada es deu al fet de que tant la terbolesa, com la Cl-a, com l'abundància bacteriana estan confinats en el fons de la columna d'aigua, més concretament en les HCNBLs.

Aquesta MODC de l'a300 té més pes molecular que l'a254 i possiblement és més complexa. La MODC procedent de la Cl-a probablement és excretada pel fitoplàncton o bé per trencament cel·lular degut al zooplàncton o virus. Steinberg et al. (2004) associa la MODC d'aquesta longitud d'ona a la dissolució de substàncies gelatinoses que ajuden a mantenir unides les colònies de salpes o radiolaris. L'a300 de les mostres d'hivern del 2010 presenta una correlació molt elevada amb les diatomees ($r = 0.87$, $p < 0.001$, $n = 10$), de les quals principalment es tracta de *Pseudo-nitzschia spp.* i *Chaetoceros spp.* que en la seva majoria s'han observat formant colònies. La relació de l'a300 amb la terbolesa a l'estiu segurament té el seu origen en la resuspensió de sediments i partícules orgàniques i per tant pot provenir de les aigües continentals o bé de la sedimentació del plàncton. El possible origen d'aquesta MODC associat a bacteris pot ser per un post processament de la MOD alliberada pel sediment o pel plàncton o per l'emissari submarí.

L'abundància de bacteris, la Cl-a i la terbolesa semblen estar implicats en la MODC de $\lambda \geq 340\text{nm}$ (figures 5.6, 5.7a i 5.7b). Es tracta de les substàncies amb el pes molecular més elevat. Steinberg et al. (2004) associa aquest rang de pics d'absorbància a aminoàcids del tipus micosporina. Aquest tipus de substàncies s'ha vist que poden ser produïts per molts organismes marins, incloent fitoplàncton i zooplàncton. Aquests aminoàcids confereixen fotoprotecció i poden minimitzar els efectes nocius de la llum UV. A més a més, es creu que són els principals components que absorbeixen aquesta franja de la llum en els ecosistemes marins (Bandaranayake 1998; Jeffrey et al. 1999; Karentz 2001; Karentz et al. 1991; Shick and Dunlap 2002).

L'elevada correlació que existeix entre els bacteris i aquesta MODC $\geq 340\text{nm}$ en el conjunt de mostres d'estiu amb mesures de producció primària s'ha d'analitzar més a fons. Si s'observa un diagrama de dispersió de la MODC (a355) amb l'abundància bacteriana, el que es pot veure és que les dades d'hivern respecte les de MODC formen un núvol de punts en l'extrem dels valors baixos (figura 5.9). Aquest fet dóna lloc a un estirament de la correlació entre les dues variables, fent-la més elevada. Però realment el que indica és que a l'hivern

ambdós paràmetres presenten valors baixos, que per si sols no correlacionen significativament.

El que indica aquest fet és que quan hi ha més MODC hi ha més bacteris, perquè aquests la processen i la transformen per obtenir-ne energia. A l'estiu, degut a que la columna d'aigua està estratificada, permet confinar el producte (MODC) i el processador (bacteris) en una mateixa capa, en aquest cas en les HCNBL. En canvi, durant l'hivern hi ha menys MODC i està més dispersa, per tant l'abundància de bacteris és menor.

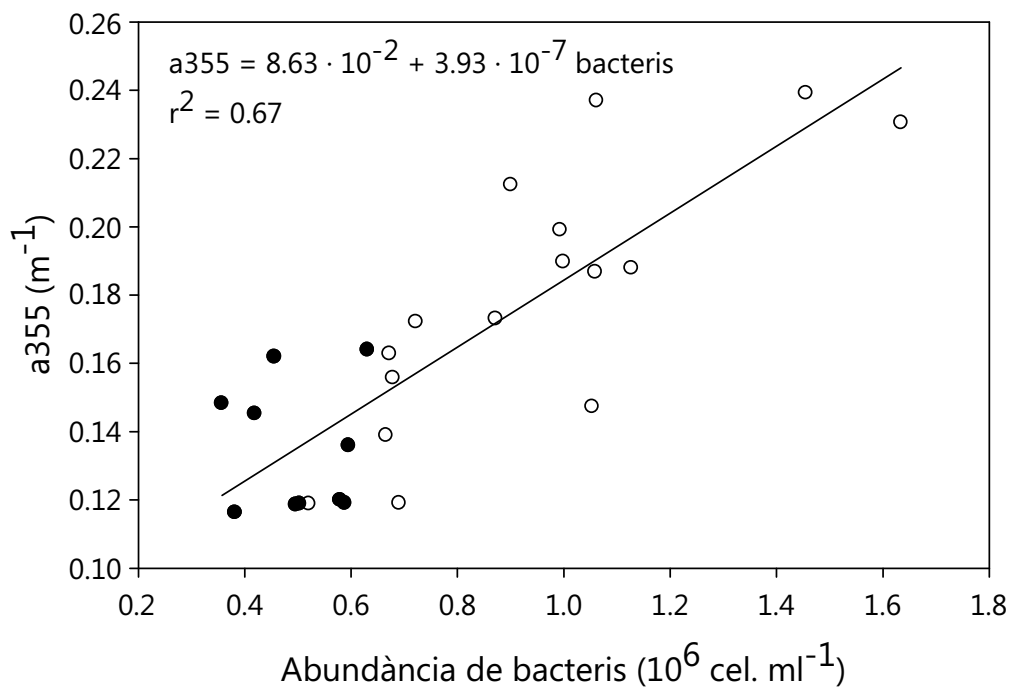


Figura 5.9. Model de regressió lineal entre l'abundància de bacteris i l' a_{355} del conjunt de dades amb mesures de producció primària. Els cercles blancs pertanyen a les dades d'estiu mentre que els cercles negres pertanyen a les dades d'hivern. L'equació del model es refereix al conjunt de totes les dades ($n=26$).

El fet de que la MODC de $\lambda \geq 340\text{nm}$ només estigui correlacionada amb la terbolesa, la Cl-a i l'abundància bacteriana bàsicament a l'estiu pot tenir diverses interpretacions:

- La MODC prové de la resuspensió del sediment i partícules orgàniques i només es detecta a l'època d'estiu, ja que és en aquest període que aquesta MODC pot quedar concentrada en les HCNBL (capítols 3 i 6). La resta de l'any la MODC procedent del sediment difon més fàcilment en la columna d'aigua i es perd el seu senyal.

- El fitoplàncton o zooplàncton concentrat en les HCNBL allibera aquestes substàncies de fotoprotecció. La resta de l'any es possible que degut a la menor irradiància no es segrega tanta MODC d'aquest tipus i a més a més, el plàncton es troba més dispers en la columna d'aigua.
- Que es produeixi un alliberament de MODC procedent de les aigües residuals que s'aboquen a través dels emissors submarins i quedin atrapades en les HCNBL.
- Els bacteris processen MOD, sigui cromofòrica o no, que es troba en les HCNBL i alliberen MODC de $\lambda \geq 340\text{nm}$. La resta de l'any, degut a que tant la terbolesa com el plàncton difonen més fàcilment en la columna d'aigua, és més complicat trobar el senyal d'aquest procés.

L'origen d'aquesta MODC també pot ser degut a una combinació de tots aquests factors. De totes maneres a l'estiu, l'estratificació de les aigües permet concentrar aquestes substàncies i tots els processos relacionats en una mateixa estructura, la HCNBL.

5.3.3 Índexs de MODC.

A partir de la determinació dels tres tipus de longitud d'ona s'han elaborat tres índexs. Aquests s'han obtingut a partir de la proporció entre el paràmetre de longitud d'ona més curta i el de més llarga. D'aquesta manera s'obté l'a(254/300), l'a(254/375) i l'a(300/375).

		Total	Superfície	Fons	Estius	Resta d'any	PP _{COB}
a(254/300)	Promig	3.20	3.20	3.20	3.25	3.10	3.31
	D.E.	0.41	0.63	0.30	0.46	0.43	0.38
	C.V. %	13.0	19.6	9.4	14.0	13.8	11.6
a(254/375)	Promig	13.31	15.12	12.18	14.25	11.97	13.75
	D.E.	3.83	5.82	2.64	4.42	2.44	2.74
	C.V. %	28.8	38.5	21.6	31.0	20.4	19.9
a(300/375)	Promig	4.12	4.65	3.79	4.33	3.88	4.13
	D.E.	0.81	1.12	0.64	0.87	0.64	0.53
	C.V. %	19.7	24.1	16.8	20.2	16.4	12.9

Cicle anual

Taula 5.4. Resum dels índexs d'absorbància descrits en el text i calculats amb les dades d'aquest estudi (D.E.: desviació estàndard; C.V.: coeficient de variació (%)).

Aquest tipus d'índexs s'han caracteritzat principalment per ser una mesura relativa dels canvis en el pes molecular de la MODC (Dahlén et al. 1996; Engelhaupt et al. 2003; Helms et al. 2008). Valors elevats dels índexs impliquen un pes molecular més baix de la MODC. També poden ajudar a conèixer quin pot ser el seu origen predominant.

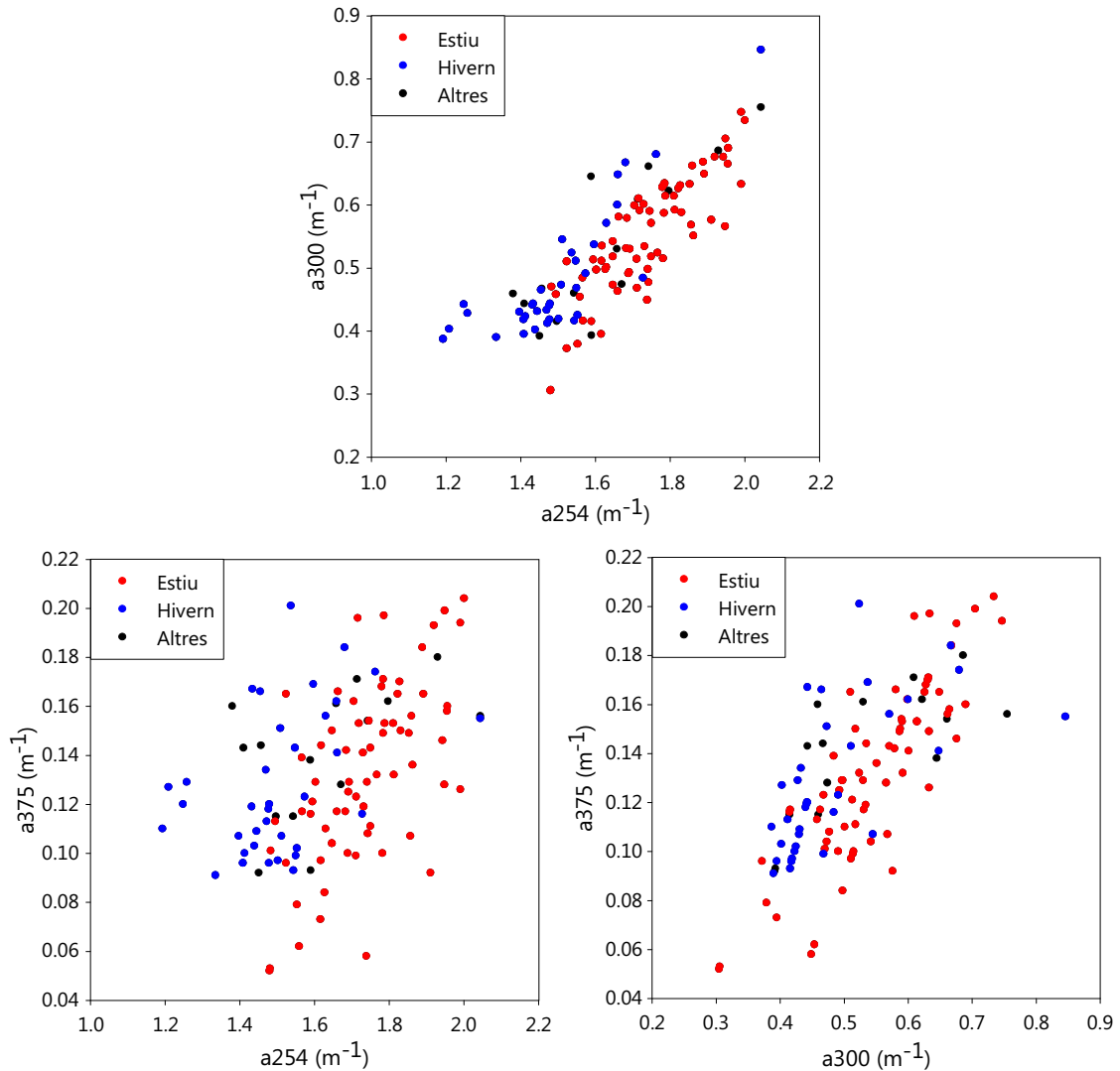


Figura 5.10. Diagrama de dispersió entre l' a_{254} , l' a_{300} i l' a_{375} de les mostres analitzades en aquest estudi.

En la taula 5.4 hi ha un resum dels valors d'aquests índexs segons els diferents tipus de mostreig realitzats. Es pot observar com en general, els valors de fons són inferiors als de superfície, excepte en l' $a_{254/300}$ en que els valors de superfície i fons presenten el mateix promig. Això indica que en el fons, la MODC de longitud d'ona elevada alliberada per la resuspensió de sediments i partícules orgàniques, pels bacteris i pel fitoplàncton pren més importància que

en superfície, segurament accentuat per l'efecte de la fotodestrucció en superfície, sobretot en l'a375. La MODC de baix pes molecular a254 i a300, es manté relativament constant una respecte l'altre i poc afectada per la fotodestrucció.

Els valors de tots els índexs són més elevats als estius que no pas a la resta de l'any. Això probablement és degut a la presència de les HCNBL, que presenten una elevada concentració de Cl-a, amb una activitat fotosintètica considerable (capítol 6), combinat amb una major irradiància del sol en aquesta època i la conseqüent fotodestrucció, sobretot de l'a375 i en menor mesura de l'a300.

Aquest fet també queda reflectit en la figura 5.10 on hi ha representats els diagrames de dispersió de l'a254, l'a300 i l'a375. En aquests diagrames es pot observar com les mostres d'estiu estan més desplaçades cap a valors elevats de la MODC de longituds d'ona menors. En canvi, les mostres d'hivern es troben desplaçades cap a valors més baixos d'aquests paràmetres de la MODC.

5.3.4. Estimació de la producció primària.

Degut a l'elevada correlació trobada en aquest estudi entre el paràmetre a254 i la PP_{COD} , s'ha realitzat una regressió lineal múltiple per poder estimar aquesta última. El model resultant explica un 83.9% de la variabilitat (figura 5.11) i és el següent:

$$PP_{COD} = -19.05 (\pm 2.37) + 19.44 (\pm 1.82) a_{254} - 0.73 (\pm 0.10) Temp + 0.15 (\pm 0.02) \%PAR$$

on PP_{COD} és la producció primària dissolta, en $mgC\ m^{-3}\ h^{-1}$; a_{254} és la mesura de concentració de la MODC en la λ de 254nm, en m^{-1} ; $Temp$ és la temperatura de la mostra d'aigua, en $^{\circ}C$; i $\%PAR$ és el percentatge de la llum fotosintèticament activa que arriba a la mostra d'aigua respecte la superfície en %.

Degut a que en aquest estudi la producció primària dissolta i la particulada presenten una correlació molt elevada (capítol 6), aquesta regressió múltiple també es pot aplicar a la producció primària particulada o total amb resultats molt semblants i utilitzant els mateixos paràmetres (81.8% i 84.4% de la variància explicada respectivament).

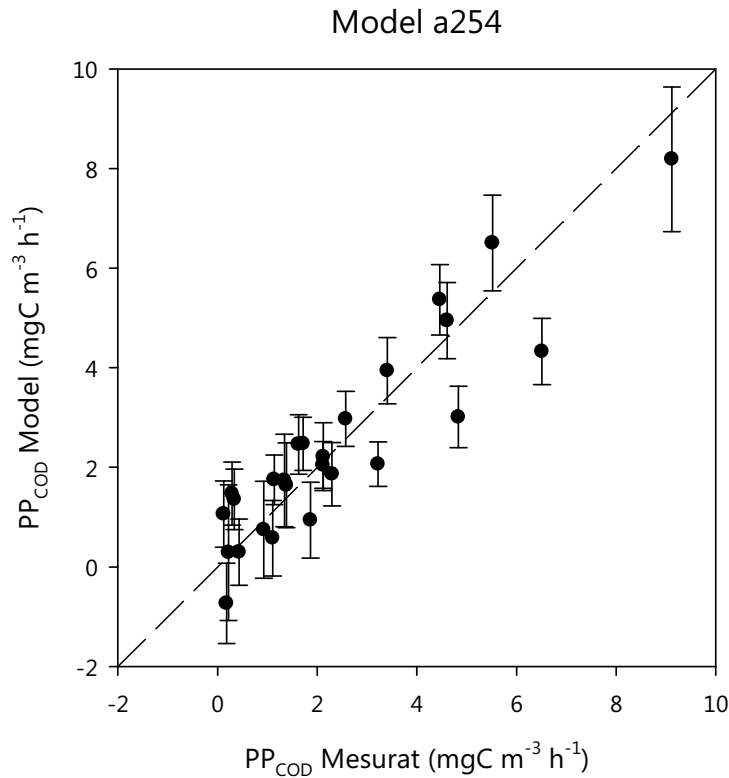


Figura 5.11. Diagrama de dispersió dels valors mesurats de PP_{COD} respecte els estimats segons el model de l'a254 ($n=26$). La línia discontinua marca la relació 1:1.

Per comparar els resultats, també s'ha fet una regressió múltiple per estimar la producció primària a partir de la $Cl-a$, que és el paràmetre que tradicionalment s'utilitza en aquest tipus de models; la temperatura i el percentatge de PAR. El resultat no és tan satisfactori. Tan sols explica un 49.7% de la variabilitat (figura 5.12). El model és el següent:

$$PP_{COD} = -0.835 (\pm 2.190) + 2.046 (\pm 0.440)Cl-a + 0.00007 (\pm 0.14460)Temp + 0.049(0.039)\%PAR$$

on PP_{COD} és la producció primària dissolta, en $mgC\ m^{-3}\ h^{-1}$; $Cl-a$ és la concentració de clorofil·la a, en $mg\ m^{-3}$; $Temp$ és la temperatura de la mostra d'aigua, en $^{\circ}C$; i $\%PAR$ és el percentatge de la llum fotosintèticament activa que arriba a la mostra d'aigua respecte la superfície, en %.

L'estimació de la producció primària total o particulada a partir dels mateixos paràmetres dona millors resultats, amb un 53.0% i un 56.9% de la variabilitat explicada respectivament.

D'acord amb els resultats d'aquests models es pot concloure que, en aquest estudi, la producció primària fitoplànctònica es pot estimar d'una manera més precisa a partir del paràmetre a_{254} i no a partir de la concentració de la Cl-a.

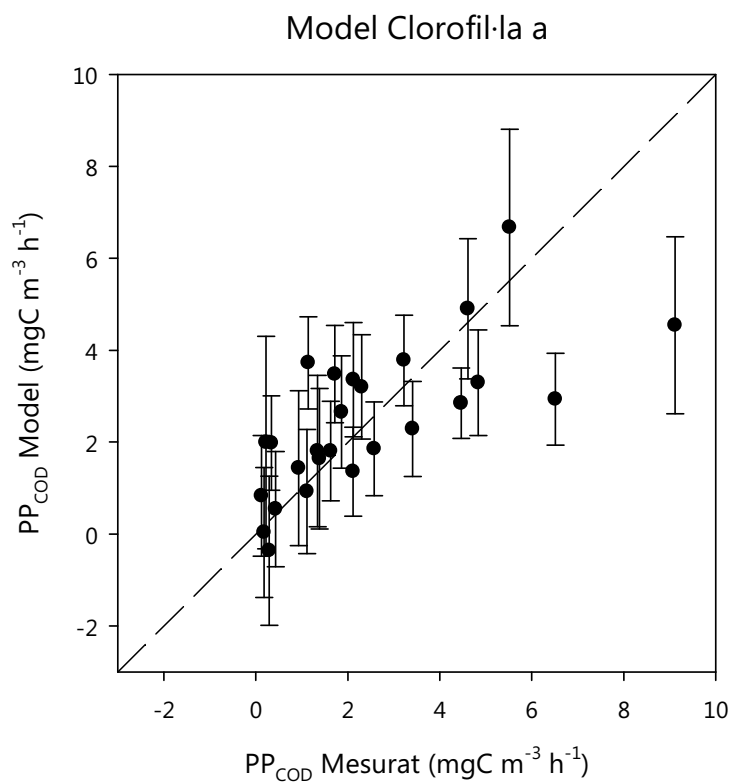


Figura 5.12. Diagrama de dispersió dels valors mesurats de PP_{COD} respecte els estimats segons el model de la clorofil·la a ($n=26$). La línia discontinua marca la relació 1:1.

Probablement aquesta diferència de precisió dels models és deguda a que l' a_{254} és una mesura més directa de la producció primària, ja que sembla que l'excreció d'aquesta MODC és un procés que va paral·lel. En canvi, la concentració de la Cl-a no implica directament la quantitat de la producció primària, sinó que depèn molt de l'estat fisiològic del fitoplàncton. Aquest fet es pot observar en la figura 6.8, on la Cl-a respecte la producció primària no presenta un patró definit.

Aquesta estimació de la producció primària a partir de l'absorbància a 254nm és la primera vegada que es descriu. Pels resultats obtinguts sembla que podria ser una eina molt útil per estimar la producció primària degut a la facilitat i rapidesa en que es pot mesurar. Però per tal de poder validar el seu ús s'haurien de realitzar més mesures en altres indrets. Malauradament, actualment no es pot

utilitzar la teledetecció des de l'espai per poder mesurar l'absorbància a 254nm degut a que hi ha una limitació tecnològica i física per detectar-la.

5.4. Conclusions.

En l'ecosistema del litoral de llevant de la costa de Barcelona, la MODC es pot classificar en tres tipus diferents:

I) L'a254: és l'única mesura de la MODC que sembla no estar afectada per la fotodegradació degut a l'absència de fotons d'aquestes longituds d'ona que penetren la superfície del mar. Presenta un cicle anual paral·lel al del COD, amb el seu mínim a l'hivern, degut a la barreja vertical; i el màxim en l'època d'estiu, després d'acumular-se per una major importància dels processos de producció que no pas de degradació. També s'ha observat que en aquest estudi la producció primària fitoplanctònica sembla ser la font principal que origina aquesta MODC.

II) L'a300: A partir d'aquest estudi, es pot deduir que una de les fonts d'aquesta MODC és la Cl-a, gràcies a l'exclusiva i significativa correlació positiva entre els dos paràmetres a l'hivern del 2010. També poden ser fonts de l'a300 la terbolesa i l'abundància bacteriana. Aquesta MODC és fotodegradada per la llum del sol.

III) De l'a340 a l'a412. En aquest estudi només s'han trobat possibles fonts en les èpoques d'estiu. Aquestes fonts poden ser la Cl-a, la terbolesa o l'abundància bacteriana. També poden ser fotodegradades per la llum del sol, sobretot durant l'estiu.

En l'ecosistema de la costa de Barcelona durant l'estiu, la MODC es concentra sobretot en les HCNBL, situades a la vora del fons. En aquestes capes, el fitoplàncton, la terbolesa i els bacteris tenen un paper important en la dinàmica d'aquesta MODC. En canvi en les aigües més superficials, la MODC està sotmesa a una elevada fotodestrucció per la llum solar, sobretot a longituds d'ona més elevades. Per tant, en aquesta època de l'any hi ha una segregació en l'espai dels processos de producció (al fons) i de destrucció (a superfície) de la MODC.

La resta de l'any, l'única font de MODC que s'ha pogut verificar és el fitoplàncton. La resta de paràmetres estudiats no s'ha observat que siguin responsables directes de la MODC.

Els tres índexs que s'han elaborat han pogut sintetitzar la informació sobre la MODC en l'ecosistema. Han determinat la dominància sobre el pes molecular de la MODC i si ha predominat la MODC produïda pel fitoplàncton únicament o també pels bacteris i la resuspensió del sediment.

S'ha comprovat que l'a254 és un paràmetre molt útil per estimar la producció primària fitoplanctònica. Fins i tot millor que la Cl-a, que ha donat pitjors resultats. S'hauria de fer un estudi més extensiu per comprovar la validesa del model descrit.

Capítol 6

Producció primària fitoplanctònica

Resum.

En l'ecosistema costaner del litoral de llevant de Barcelona, durant l'època d'estratificació de la columna d'aigua es formen les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL). En aquest capítol s'ha estudiat la producció primària fitoplanctònica en aquestes estructures productives i s'ha comparat amb la producció durant el bloom primaveral i en els Màxims Profunds de Clorofil·la (MPC). Per dur-ho a terme s'han estudiat les mesures de producció primària total, particulada i dissolta obtingudes amb la tècnica de la fixació del carboni radioactiu (^{14}C) a través de experiments de Producció-Irradiància.

Durant l'hivern-primavera, la Cl-a i la producció primària es localitzen principalment en les capes d'aigua superficials. Aquesta distribució probablement es produeix per la falta d'estabilitat de la columna d'aigua i per la baixa irradiància diària d'aquesta època de l'any. En l'època en que la columna d'aigua està estratificada, la producció primària es concentra sobretot en les HCNBL, arribant a tenir unes taxes superiors a les dels MPC i comparables als blooms primaverals de mar obert.

Les HCNBL es diferencien dels MPC per l'origen dels nutrients i la proporció entre amoni i nitrat d'aquests. En les HCNBL, els nutrients provenen de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques, juntament amb les aigües procedents de l'emissari submarí, i presenten una proporció d'amoni elevada. En canvi, en els MPC els nutrients principalment ascendeixen de les capes d'aigua més fondes i presenten una proporció de nitrat elevada.

La proporció de la producció primària dissolta és elevada. Ha representat més d'un 60% del total. Aquesta proporció també s'ha observat en zones costaneres properes a la zona d'estudi. Sembla ser el resultat d'un procés actiu del fitoplàncton el qual probablement depèn de les característiques tròfiques de l'ecosistema.

6.1. Introducció.

En les aigües de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani durant el període de barreja, en la capa fòtica es produeix una entrada d'aigua procedent de capes fondes. Aquestes aigües presenten unes concentracions més elevades de nutrients remineralitzats i provoquen un enriquiment de les capes superficials. En canvi, en el període d'estratificació es desenvolupa la termoclina, la qual limita l'entrada d'aquestes aigües fondes a la capa fòtica. Aquesta alternança dona lloc a una marcada estacionalitat en la producció primària fitoplanctònica. Cap a finals d'hivern o principis de primavera es produeix el bloom primaveral i des de la primavera fins a la tardor es desenvolupa el Màxim Profund de Clorofil·la (MPC).

En l'ecosistema pelàgic, aquests fenòmens estacionals han estat força estudiats. Hi ha molts treballs que intenten comprendre la importància que té aquest cicle anual en com s'organitza la xarxa tròfica (Bosc et al. 2004; Estrada 1985b; Lopez-Sandoval et al. 2011, entre altres; Marty and Chiavérini 2002; Morán and Estrada 2005; Pedrós-Alió et al. 1999). No obstant, en els últims anys, pocs estudis han mesurat la producció primària en un ecosistema costaner del Nord-Oest del Mediterrani (Alonso-Sáez et al. 2008; González et al. 2008). A més a més, fins avui no s'ha trobat cap altre estudi que s'hagi centrat en com s'estructura aquesta producció primària.

En contraposició a les aigües de mar obert, el que succeeix en les zones costaneres en general és diferent, principalment perquè es troben localitzades en la frontera de la zona terrestre i el mar. Aquesta situació introdueix en l'ecosistema una gran heterogeneïtat a nivell biològic i ambiental. A més a més, les interaccions a través dels diferents factors que hi prenen part són més difícils de predir (Duarte et al. 1999; Mann 2000; Pedrós-Alió et al. 1999). El resultat final és un enriquiment crònic de nutrients a nivell local que confereix a les zones costaneres un nivell mesotròfic-eutròfic (Mann 2000). Les fonts principals de les entrades terrestres són les desembocadures dels rius, emissaris submarins d'aigües residuals i l'escorrentia superficial deguda als episodis de pluges.

Una altra característica destacable de les zones costaneres és la presència d'un sediment més somer i la seva interacció amb la capa d'aigua situada just per sobre. La dinàmica d'aquesta interacció és diferent de la dinàmica de la columna d'aigua, bàsicament degut a la pèrdua d'un grau de llibertat i per la presència del sediment (Mann 2000). Aquestes capes d'aigua són importants per processar les entrades de material i energia (Margalef 1998b).

La combinació de l'enriquiment crònic i la interacció del sediment amb la columna d'aigua segurament pot afectar la distribució i la magnitud de la producció primària fitoplanctònica de la xarxa tròfica en l'ecosistema de la zona d'estudi, però encara se'n desconeixen els detalls.

En aquest capítol es presenta l'estudi de les estructures de producció primària en les costes de llevant del litoral de Barcelona en dos períodes diferents: hivern-primavera i estiu. Per dur-ho a terme s'han realitzat experiments de Producció - Irradiància (P-E) amb la tècnica del carboni radioactiu (^{14}C , Steemann-Nielsen 1952).

Un aspecte relacionat amb la producció primària que encara està per resoldre i que també s'aborda en aquest capítol és el mecanisme fisiològic que produeix la fracció dissolta de la producció primària. Existeixen dues hipòtesis: una és la difusió passiva de components de baix pes molecular a través de la membrana cel·lular, la qual és persistent siguin quines siguin les condicions de creixement (Bjornsen 1988); i l'altre és el resultat d'un procés actiu que es produeix quan les cèl·lules experimenten un estrés de llum o de nutrients. En aquesta darrera hipòtesi, el fitoplàncton tendeix a mantenir en funcionament la seva capacitat fotosintètica i prevenir qualsevol degradació en la maquinaria fotosintètica deguda a la radiació solar. Aquesta estratègia també permet maximitzar la seva taxa de creixement augmentant ràpidament la fixació de carboni quan els nutrients tornen a estar disponibles. D'aquesta manera s'elimina el temps de reactivació de la maquinaria fotosintètica (Fogg 1983; Wood and Van Valen 1990).

Els objectius d'aquest capítol són:

- a) Descripció de les estructures productives des del punt de vista hidrogràfic.
- b) Quantificació de la Producció Primària Total, Particulada i Dissolta (PP_{COT} , PP_{COP} i PP_{COD} respectivament) i la seva contribució a la producció en les aigües litorals, comparant-la amb la producció a mar obert, més enllà de la plataforma.
- c) Discutir la contribució del fitoplàncton en la producció de matèria orgànica dissolta a partir de les evidències presentades.

6.2. Resultats.

6.2.1. Hidrografia.

En la taula 6.1 hi ha resumides les campanyes en les quals es van fer mesures de producció primària que s'han utilitzat per aquest capítol.

WGS 84							
Codi mostra	Campanya	Data	Estació	Lat. Nord	Long. Est	Prof. estació (m)	Prof. mostres (m)
b.130709	130709	13 juliol 2009	b	41° 23.533'	2° 13.371'	26	10, 17, 21, 26
e.300709	300709	30 juliol 2009	e	41° 22.636'	2° 14.263'	51	10, 41, 45, 51
a.060809	060809	6 agost 2009	a	41° 23.463'	2° 13.256'	23	21
c.060809	060809	6 agost 2009	c	41° 23.482'	2° 13.511'	31	21
d.060809	060809	6 agost 2009	d	41° 23.108'	2° 13.805'	41	21
e.060809	060809	6 agost 2009	e	41° 22.636'	2° 14.263'	51	21
f.120809	120809	12 agost 2009	f	41° 21.635'	2° 15.864'	66	10, 40, 50, 60
c.110310	110310	11 març 2010	c	41° 23.482'	2° 13.511'	31	10, 25
d.230310	230310	23 març 2010	d	41° 23.108'	2° 13.805'	41	12
e.230310	230310	23 març 2010	e	41° 22.636'	2° 14.263'	51	15
e.260310	260310	26 març 2010	e	41° 22.636'	2° 14.263'	51	10, 30
a.130410	130410	13 abril 2010	a	41° 23.463'	2° 13.256'	24	6, 10, 15, 24

Taula 6.1. Resum de les estacions, campanyes i mostres d'aigua recollides per aquest estudi.

Durant les campanyes d'estiu la columna d'aigua estava ben estratificada (promig de l'Índex d'Estabilitat, IE = $0.0684 \pm 0.0184 \sigma_t \text{ m}^{-1}$, $n = 7$; càlcul especificat en la pàgina 52) amb un gradient de temperatura més o menys constant des de la superfície fins als 25-50m de profunditat. En alguns casos, aquest gradient constant arribava al fons de l'estació.

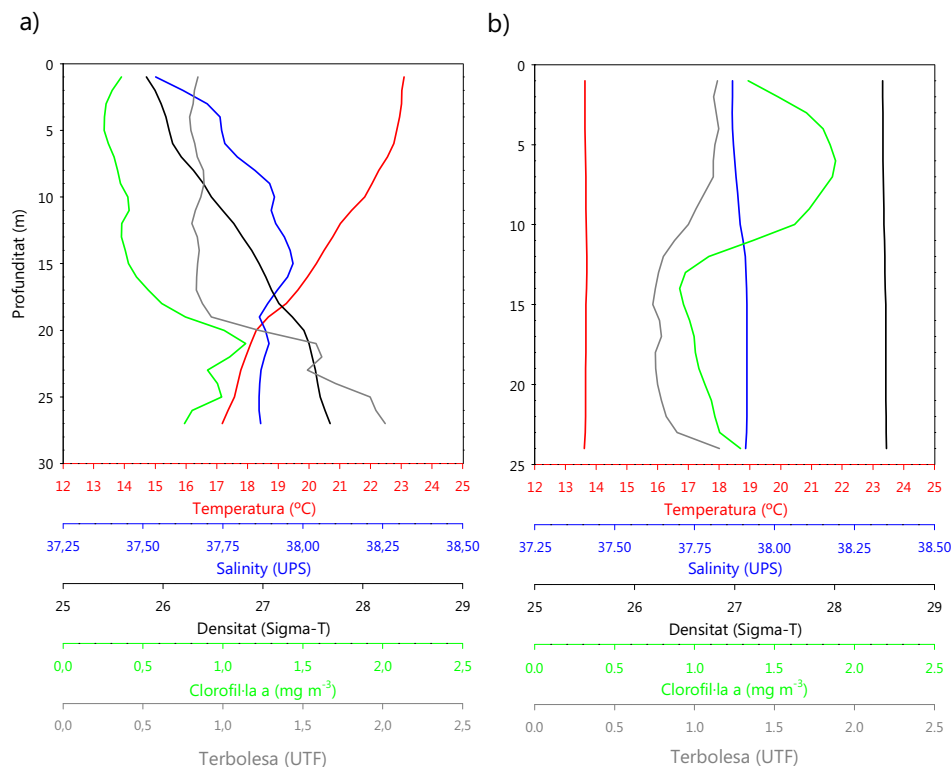


Figura 6.1. Mostra de perfils de diferents paràmetres hidrogràfics (a) en les campanyes d'estiu (b.130709) i (b) en les campanyes d'hivern-primavera (a.130410).

La diferència entre la temperatura de superfície i la de fons va ser en general de *ca.* 10°C, excepte en la campanya realitzada el 13 de juliol del 2009, que va ser de 5°C. La diferència en salinitat va ser de entre 0.1 i 0.5 UPS. Generalment la salinitat augmenta amb la fondària, però no va ser així en tots els casos. En algunes estacions es podia trobar una massa d'aigua amb un mínim relatiu de salinitat en capes intermèdies, com va ser el cas de l'estació b.090713 o d.090806 (figures 6.1a i 6.2b).

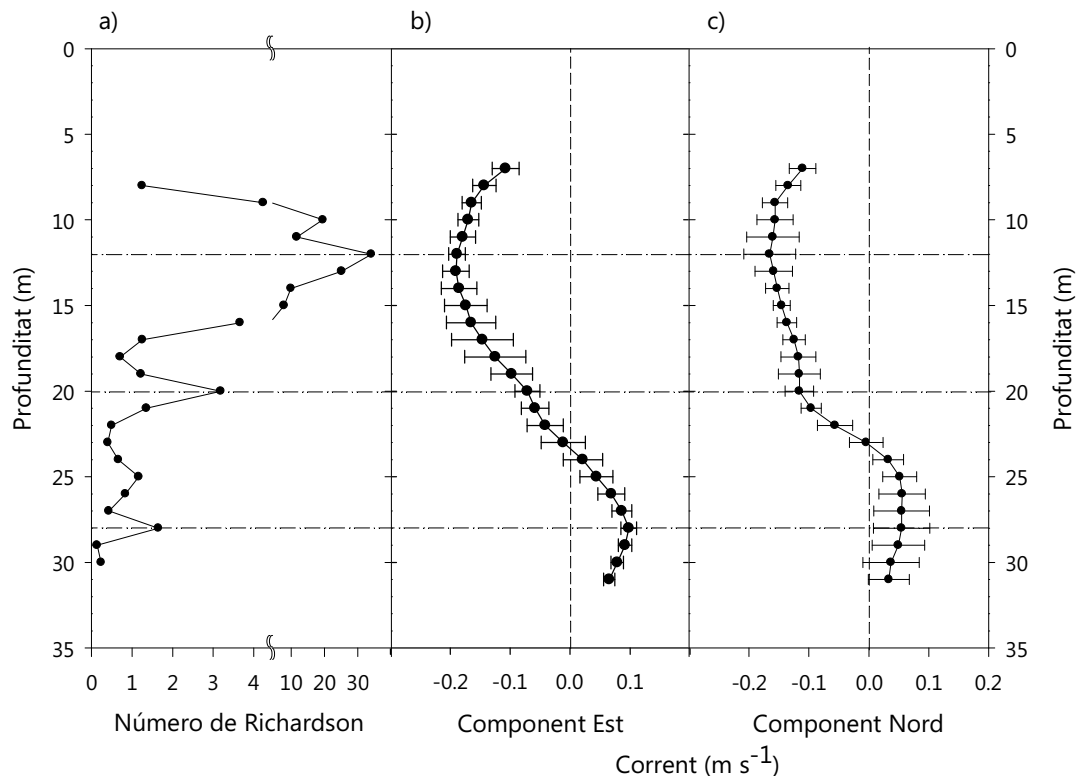


Figura 6.2. (a) Representació del número de Richardson i components (b) Est i (c) Nord del corrent horitzontal de l'estació c.060809. Les línies discontinües amb punts horitzontals marquen els màxims relatius d'estabilitat.

Durant la campanya d.060809 el doppler va marcar un corrent superficial cap al Sud-Oest, amb una velocitat màxima de 0.25ms^{-1} als 12m de profunditat; i un contracorrent cap al Nord-Est, amb una velocitat màxima de 0.11ms^{-1} als 28m de profunditat. La zona de transició sense corrent es va localitzar entre els 23 i 24m de profunditat. D'acord amb els càlculs del número de Richardson (explicat en la pàgina 52) en la columna d'aigua d'aquesta estació hi va haver tres màxims d'estabilitat. El màxim absolut es va localitzar entre els 10 i els 15m de profunditat i els dos màxims relatius es van mesurar en els 20 i 28m de profunditat. Els valors més baixos del número de Richardson es van mesurar en el fons (figura 6.2).

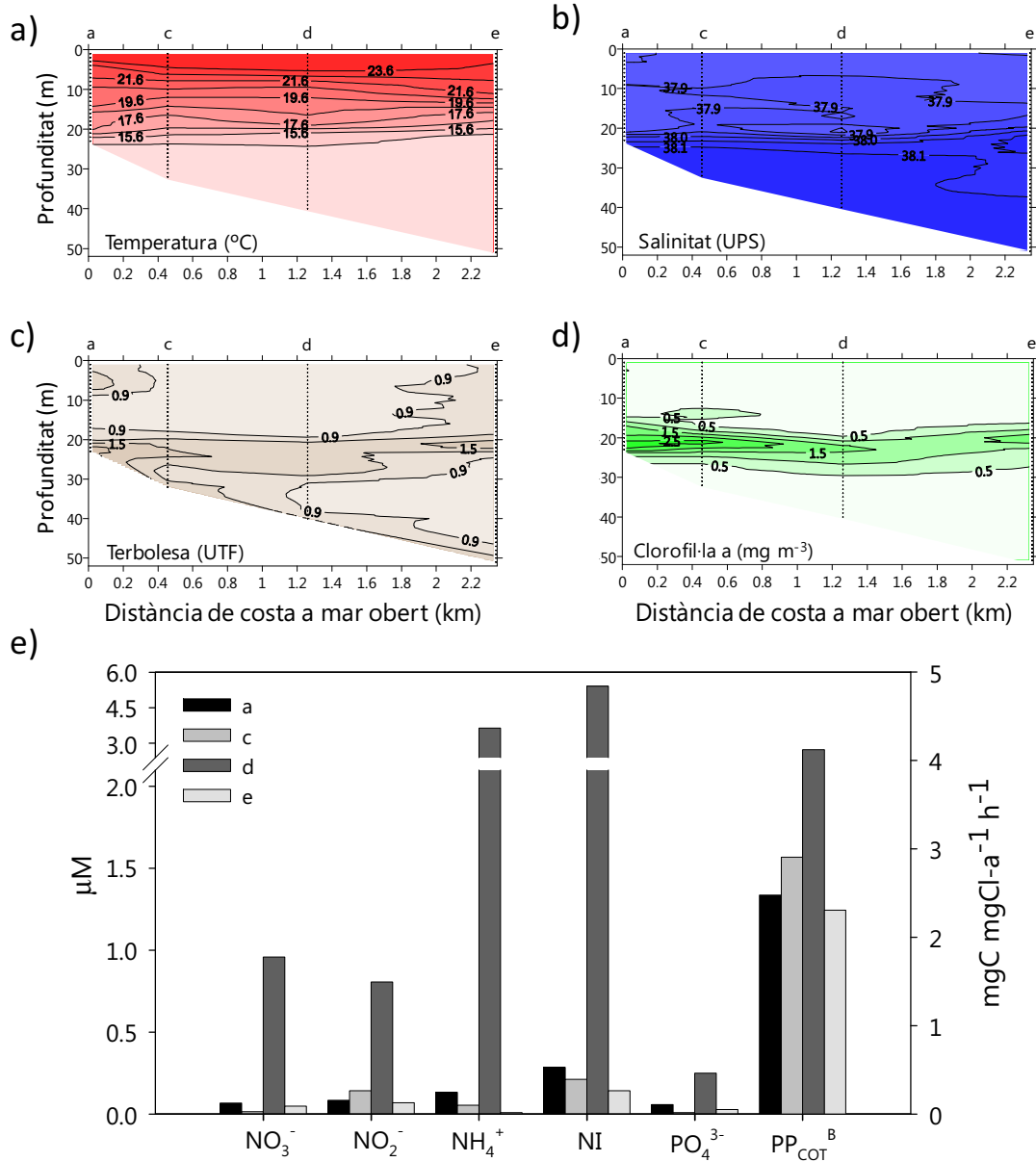


Figura 6.3. Secció dels perfils de (a) temperatura (°C), (b) salinitat (UPS), (c) terbolesa (UTF) i (d) concentració de clorofil·la a (mgCl-a m⁻³) de la campanya realitzada el 6 d'agost del 2009. (e) Diagrama de barres de la concentració de nutrients inorgànics dissolts i de la producció primària total normalitzat per la concentració de Cl-a en els 21m de profunditat de les estacions del transecte.

En les campanyes realitzades durant l'hivern-primavera del 2010 la columna d'aigua aparentment estava ben barrejada (promig IE = $0.0076 \pm 0.0067 \sigma_t m^{-1}$, n = 5). Tot i això, hi ha una heterogeneïtat en els valors dels paràmetres fotosintètics de la comunitat fitoplanctònica present durant aquest període que indiquen una certa estructura de la columna d'aigua (Annex II).

La diferència entre la temperatura màxima i la mínima en cada estació era inferior a 0.5°C i la diferència en la salinitat era inferior a 0.1UPS, excepte en les campanyes realitzades el 23 i el 26 de març. En aquestes campanyes, la presència d'una massa d'aigua dolça en superfície va incrementar la diferència de salinitat a 1UPS.

La radiació PAR incident diària va anar des dels 26 mols fotons $m^{-2} d^{-1}$, mesurat en la campanya del 23 d'abril del 2010, degut a la presència de núvols; als 57.9 mols fotons $m^{-2} d^{-1}$, mesurat en la campanya del 30 de juliol del 2009. Aquestes dades estan correlacionades significativament i de manera positiva amb l'índex d'estratificació ($r = 0.84$, $p < 0.001$, $n = 12$).

6.2.2. Biomassa fitoplanctònica i nutrients inorgànics dissolts.

La distribució de la biomassa fitoplanctònica, estimada a partir de la concentració de la clorofil·la a (Cl-a), va presentar uns patrons de distribució diferenciats en els dos períodes estudiats.

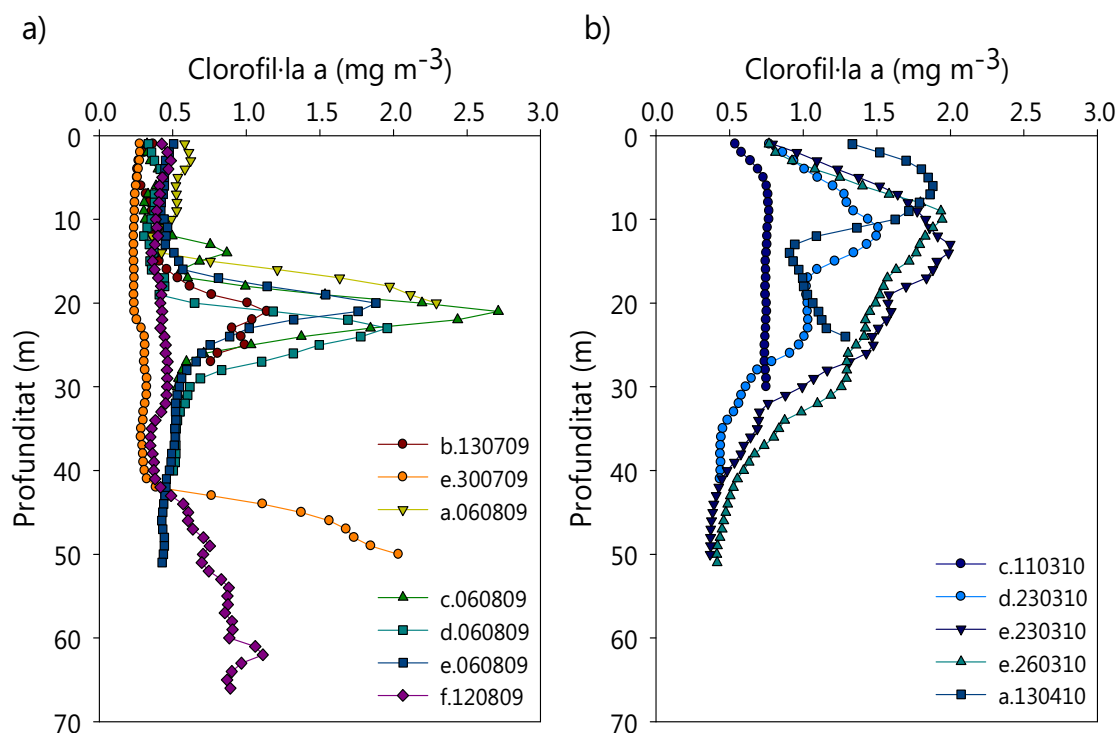


Figura 6.4. Perfils verticals de la concentració de Cl-a de les estacions mostrejades durant (a) l'estiu del 2009 i (b) l'hivern-primavera del 2010.

El rang de concentració de Cl-a en les campanyes d'estiu va ser de 0.16 a 3.57 mgCl-a m⁻³. Els màxims de concentració es van mesurar en la part inferior del gradient de temperatura, a prop del fons de les estacions (figura 6.4a). En el cas del transecte realitzat el 6 d'agost de 2009, l'estació *a* va presentar el màxim de Cl-a just a sobre del fons, mentre que cap a mar obert, tot i que les estacions augmentaven progressivament de profunditat (*c*, *d* i *e*), el màxim de concentració de Cl-a es va mantenir aproximadament en la mateixa profunditat que en l'estació *a* (figura 6.3d). Aquesta situació va ser la mateixa en totes les campanyes d'estiu. La diferència entre elles va ser la magnitud i la profunditat on es localitzaven aquests màxims. En l'estació 060809.c el màxim es va mesurar en una capa amb un màxim relatiu d'estabilitat. Aquests màxims de Cl-a de l'estiu estaven associats a valors elevats de terbolesa ($r = 0.81$, $p < 0.001$, $n = 16$) i valors baixos de transmitància ($r = -0.88$, $p < 0.001$, $n = 16$). Les espècies de fitoplàncton amb les abundàncies més elevades associades a aquestes estructures d'estiu van ser diatomees del gènere *Chaetoceros* i l'haptòfit *Emiliania huxleyi*.

En les campanyes d'hivern-primavera el rang dels valors de concentració de Cl-a va ser de 0.80 a 2.16 mgCl-a m⁻³. Els màxims de Cl-a es van mesurar en les capes d'aigua superficials (figura 6.4b) i es van caracteritzar per la presència de les diatomees *Asterionellopsis glacialis* i *Pseudo-nitzschia spp.* i dinoflagel·lats.

El rang de valors de Cl-a integrada de tota la columna d'aigua era de 8.2 a 57.4 mgCl-a m⁻². El promig dels valors durant les campanyes d'estiu va ser de 20.9 ± 8.6 mgCl-a m⁻² i per les campanyes d'hivern va ser de 35.9 ± 11.5 mgCl-a m⁻². La diferència entre els dos períodes de mostreig és significativament diferent (t-test, $p < 0.001$, $n = 46$), sent superior a l'hivern.

El promig de la concentració de fòsfat va ser més elevat en les campanyes d'estiu, amb un promig de la proporció N:P de 15.1 ± 10.3 , al voltant del valor de Redfield. En aquestes campanyes, l'amoni va ser la principal font de nitrogen, tot i que la seva concentració en promig va ser inferior que en les campanyes d'hivern-primavera. El promig de les concentracions de nitrogen inorgànic dissolt va ser més elevat durant el període d'hivern-primavera amb un promig de la proporció N:P de 61.1 ± 29.6 , quatre vegades la relació de Redfield. El nitrat va ser la forma de nitrogen principal en aquestes campanyes, tot i que l'amoni també va ser elevat (taula 6.3).

En les campanyes d'estiu, les aigües superficials van presentar unes concentracions de nutrients inorgànics dissolts més baixes que les aigües més

fondes. En canvi, en les campanyes d'hivern-primavera la seva distribució va ser més homogènia. En conseqüència, el coeficient de variació dels nutrients inorgànics dissolts va ser més elevat en les campanyes d'estiu, amb un rang que anava del 118% en el fosfat fins a un 185% en l'amoni.

6.2.3. Producció primària total, particulada i dissolta.

La figura 6.5 mostra els valors obtinguts de producció primària mesurada en aquest estudi. Les taxes de PP_{COP} es troben dins el rang de valors descrits anteriorment en la literatura per les aigües del Nord-Oest del Mediterrani (Alonso-Sáez et al. 2008; Morán and Estrada 2005). La taxa màxima es va mesurar en la darrera campanya del període d'hivern-primavera del 2010, la qual probablement corresponia a una fase de prebloom degut a que va ser el moment en que es va produir un inici d'escalfament i d'estabilització de la columna d'aigua (capítol 3).

El rang de PP_{COT} va ser de 0.32 a 14.57 $mgC\ m^{-3}\ h^{-1}$ i el de PP_{COD} va ser de 0.10 a 5.82 $mgC\ m^{-3}\ h^{-1}$. En relació al PP_{COT} i al PP_{COD} no s'ha trobat publicat cap resultat per la zona estudiada.

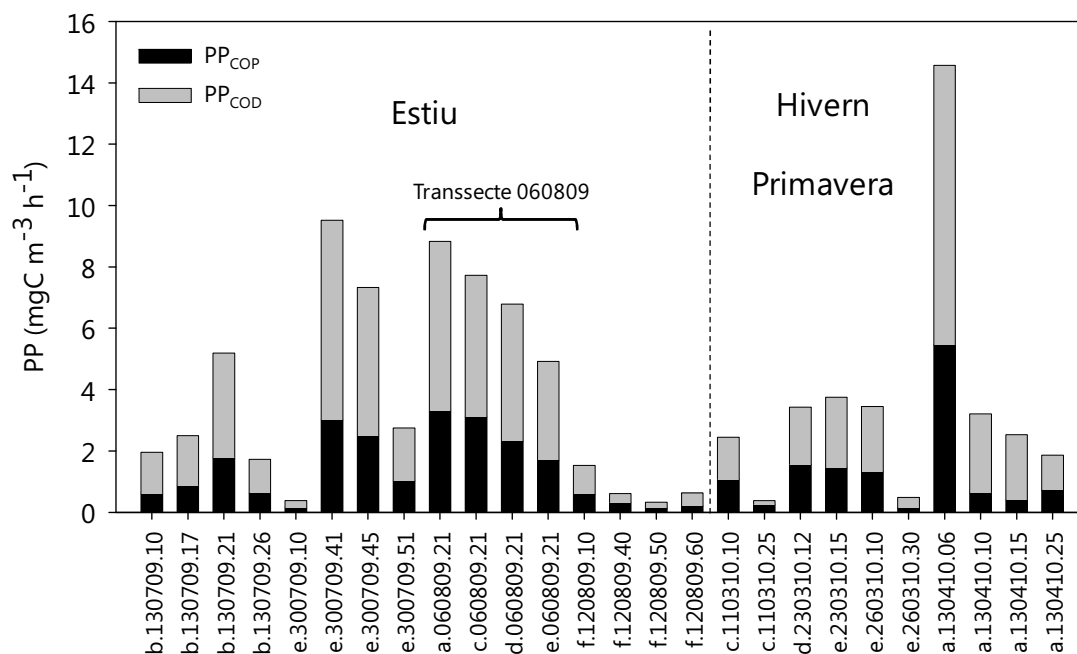


Figura 6.5. Diagrama de barres de la producció primària mesurada en aquest estudi.

Entre els valors mesurats de producció primària durant l'estiu i durant l'hivern-primavera no s'han trobat diferències significatives en cap de les fraccions (t-test: PP_{COT} , $p = 0.84$, $n = 26$; PP_{COP} , $p = 0.16$, $n = 26$; i PP_{COD} , $p = 0.92$, $n = 26$).

Depenent de quin període s'analitzava la producció primària estava correlacionada amb diferents característiques. Durant l'hivern-primavera, els valors més elevats es van mesurar principalment en les capes superficials (figura 6.6a) i la producció primària va presentar una correlació elevada amb el percentatge de la PAR de la mostra respecte la PAR a superfície (PAR%, $r = 0.89$, $p < 0.001$, $n = 10$ pel PP_{COT}). Aquest fet suggereix que la producció primària a l'hivern-primavera estava limitada per la llum. En les campanyes d'estiu, la producció primària estava fortament correlacionada amb la concentració de Cl-a ($r = 0.83$, $p < 0.001$, $n = 16$) i localitzada en capes d'aigua fonda (figura 6.6b).

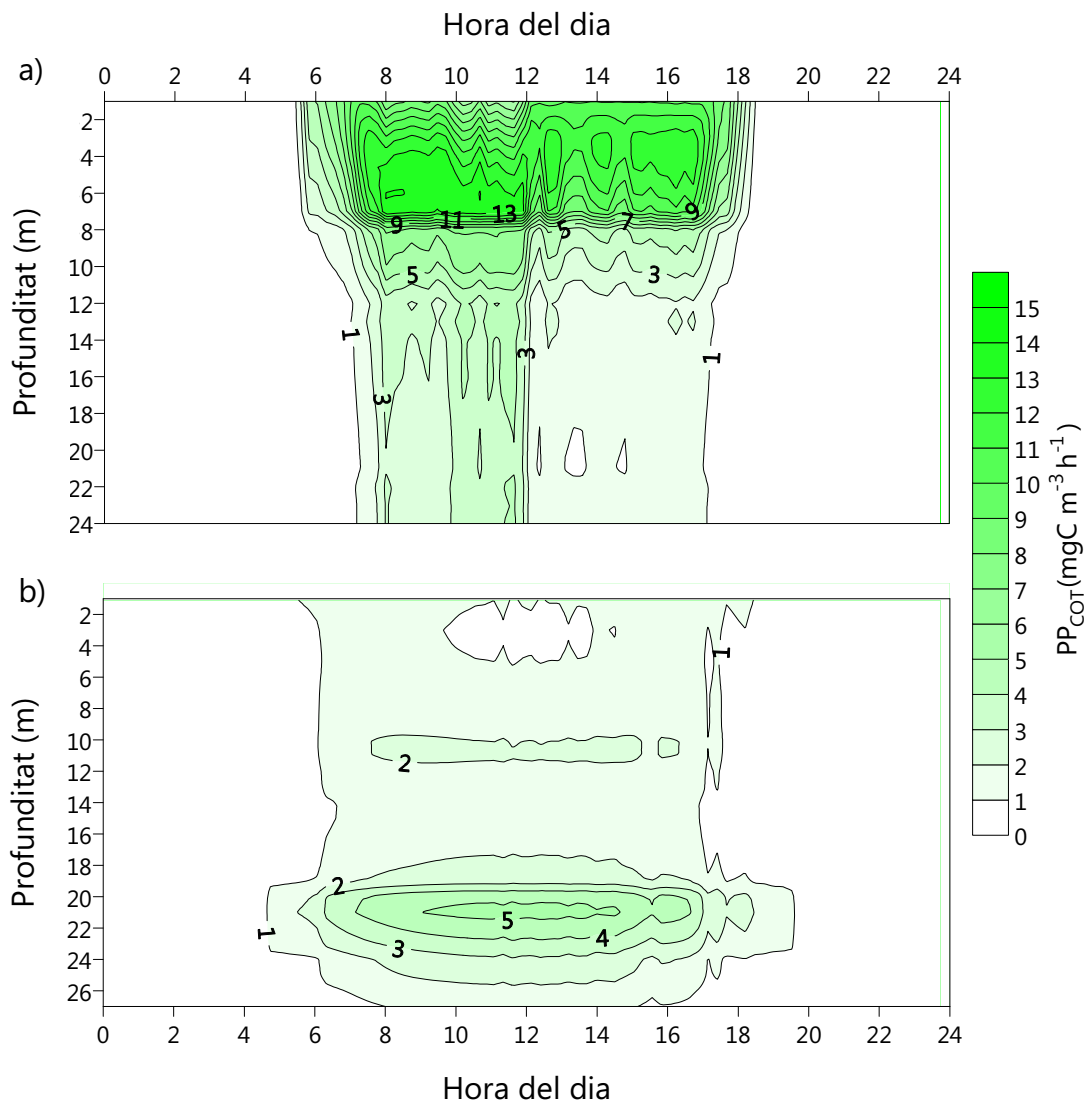


Figura 6.6. Sèrie diària de la PP_{COT} en la columna d'aigua de les estacions (a) a.130410 i (b) b.130709. Veure text per l'explicació.

La PP_{COD} va presentar una correlació significativa amb la PP_{COP} en tot l'estudi ($r = 0.85$, $p < 0.001$, $n = 26$). Aquest resultat s'ha vist en altres treballs (Baines and Pace 1991; Morán and Estrada 2001; Teira et al. 2001). Les 26 mesures realitzades es poden ajustar a un model lineal (figura 6.7). El pendent d'aquesta regressió no és significativament diferent de 1. Això indica que el percentatge de substàncies alliberades al medi pel fitoplàncton (PER, Percentage of Extracelular Release, calculat com $PER = PP_{COD} / PP_{TOC}$) va ser relativament constant. A més a més, entre el PER de les campanyes d'estiu i les d'hivern-primavera no hi va haver diferències significatives (t-test, $p = 0.92$, $n = 26$).

En aquest estudi el PER va ser elevat. El promig va ser de $62.7 \pm 9.5\%$ ($n = 26$). Aquest resultat és semblant al mesurat a les veïnes badies de Blanes (Alonso-Sáez et al. 2008) o de Villefranche-sur-Mer i Palma de Mallorca (González et al. 2008).

No s'ha trobat cap relació estadística entre el PER i els nutrients.

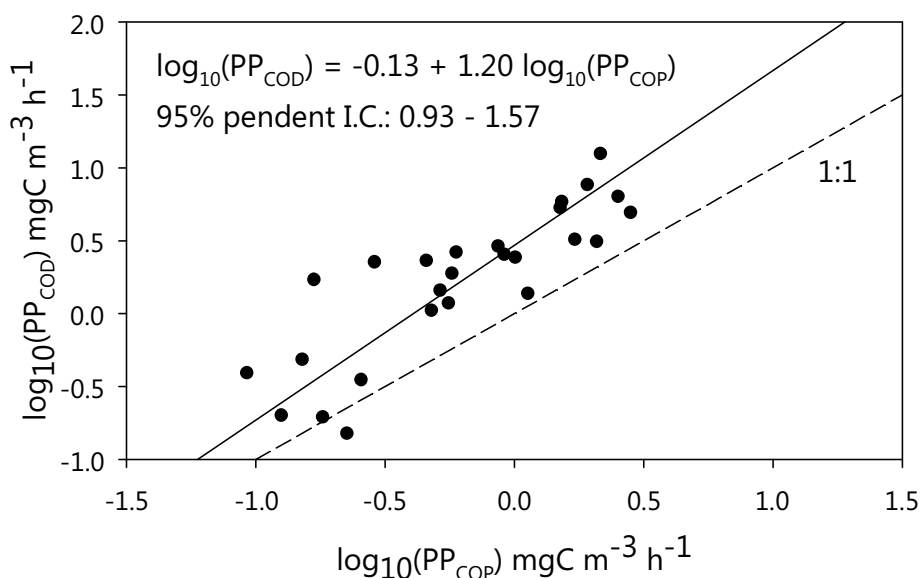


Figura 6.7. Relació logarítmica del PP_{COD} amb el PP_{COP} . La línia contínua correspon al model II de regressió lineal i la línia discontinua senyala la proporció 1:1.

6.2.4. Producció primària integrada.

En la taula 6.2 hi ha un resum dels valors de producció primària integrada diària obtinguts en aquest treball. Els càlculs realitzats per obtenir aquests valors estan especificats a la pàgina 50.

mgC m ⁻² d ⁻¹	Estació	PPT _{int}	PPP _{int}	PPD _{int}
	b.130709	628	213	416
	e.300709	897	326	571
	a.060809	849	298	551
	c.060809	1 379	472	907
	d.060809	1 324	460	864
	e.060809	1 362	400	961
	f.120809	1 039	435	604
	c.110310	379	180	199
	d.230310	517	211	306
	e.230310	717	271	446
	e.260310	740	282	458
	a.130410	1 309	388	921
Promig	Estiu	1 068 ± 294	372 ± 96	696 ± 211
±	Hivern-Primavera	732 ± 355	266 ± 80	466 ± 276
Desv. Est.	Total	928 ± 351	328 ± 102	600 ± 257

Taula 6.2. Resum dels resultats de producció primària integrada diària.

Les taxes de Producció Primària Total i Dissolta integrada diària (PPT_{int} i PPD_{int} respectivament) no van presentar diferències significatives entre les campanyes d'estiu i les d'hivern-primavera (t-test; PPT_{int}, p = 0.12, n = 12; PPD_{int}, p = 0.16, n = 12). No obstant, la Producció Primària Particulada integrada diària (PPP_{int}) de les campanyes d'estiu va ser lleugerament superior a la taxa de les campanyes d'hivern-primavera (t-test; PPP_{int}, p = 0.06, n = 12).

La PPP_{int} de les campanyes d'hivern-primavera estava significativament correlacionada amb la concentració de Cl-a superficial (r = 0.94, p = 0.017, n = 5) i no estava correlacionada significativament amb la concentració de Cl-a integrada (Cl-a_{int}, r = 0.22, p = 0.72, n = 5). Tot i això, si s'extreu de l'anàlisi el valor de la campanya realitzada el 13 d'abril del 2010, la PPP_{int} presenta una correlació elevada amb la Cl-a_{int} (r = 0.99, p = 0.009, n = 4). La PPP_{int} de les campanyes d'estiu no estava significativament correlacionada amb la Cl-a superficial (r = -0.17, p = 0.71, n = 7), però sí que ho estava amb la Cl-a_{int} (r = 0.76, p = 0.048, n = 7).

La relació Producció:Cl-a per les diferents estacions mostrejades, calculada com el quocient entre la PPP_{int} i la Cl-a_{int}, es resumeix en la figura 6.8. La regressió lineal en les campanyes d'estiu és clarament diferent de la regressió lineal de les campanyes d'hivern-primavera. La campanya realitzada el 13 d'abril del 2010

sembla pertànyer a la regressió lineal de les campanyes d'estiu amb una PPP_{int} elevada respecte la $Cl-a_{int}$.

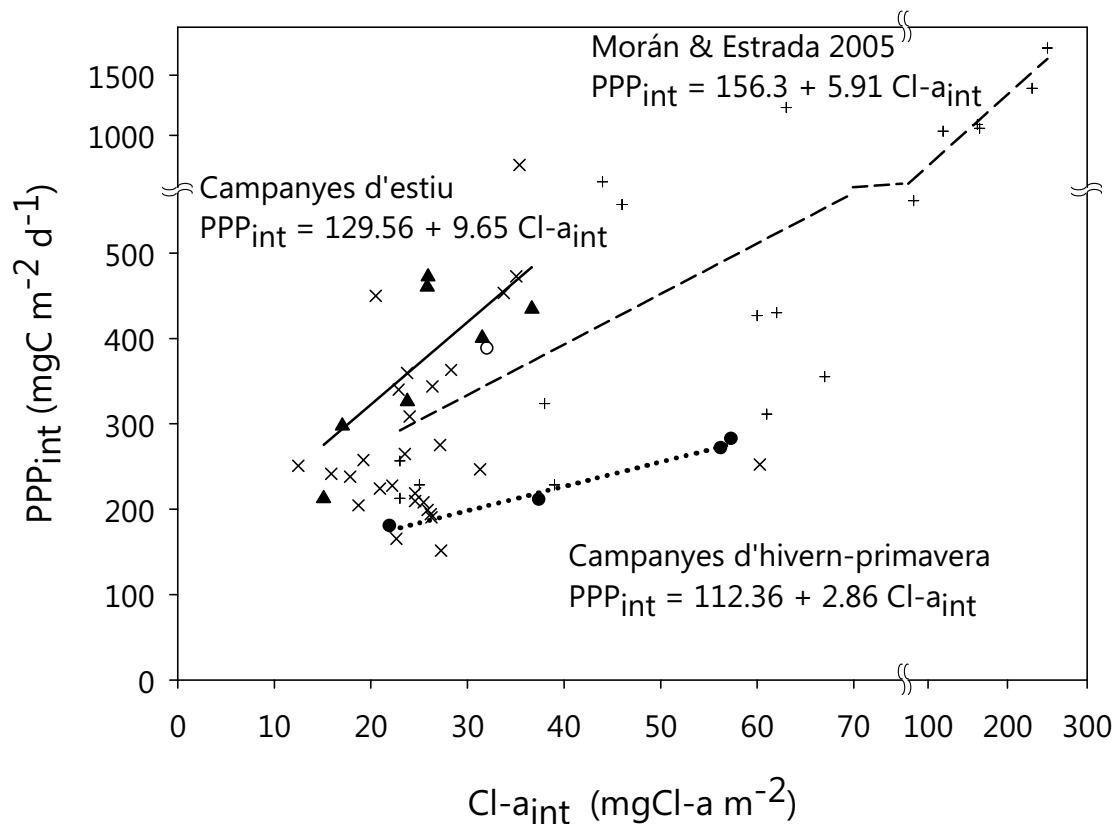


Figura 6.8. Diagrama de dispersió entre la $Cl-a$ integrada i la producció primària particulada integrada en les campanyes realitzades durant l'estiu del 2009 (triangles negres i línia sòlida) i l'hivern-primavera del 2010 (cercles negres i línia discontinua; el cercle blanc correspon a la mostra del 13 d'abril del 2010, la qual s'ha extret del model de regressió) d'aquest estudi; de les dades de Estrada et al. dels MPC (1993, símbols "x") i de les dades de Morán & Estrada (2005) pertanyents a un bloom o prebloom durant l'hivern (creus i línia discontinua).

6.3. Discussió.

6.3.1. Estructures primàries productives.

Les aigües obertes del mar Mediterrani normalment presenten un bloom de fitoplàncton a l'hivern, amb els valors més elevats de producció primària del cycle anual; i el MPC de primavera a tardor, amb valors més baixos de PPP_{int} (Estrada et al. 1999; Siokou-Frangou et al. 2010; Sournia 1973). No obstant, durant aquest estudi, el cycle anual de la producció primària fitoplanctònica a l'ecosistema costaner de Barcelona va ser diferent.

El període d'hivern-primavera es va caracteritzar per una columna d'aigua més barrejada i unes concentracions de nutrients més elevades que en el període d'estiu. Els valors de producció primària mesurats van ser inferiors que els valors trobats en la literatura pel Nord-Oest del Mediterrani durant el mateix període (figura 6.8). Probablement la comunitat de fitoplàncton no va tenir les condicions adequades per desenvolupar un bloom. Tot i que durant les campanyes d'hivern-primavera hi va haver prou concentració de nutrients, possiblement no hi va haver prou estabilitat de la columna d'aigua o irradiància. Això també va determinar la localització de la Cl-a i de la producció primària en les capes superficials. Només la darrera campanya realitzada el 13 d'abril del 2010 sembla pertànyer a una fase inicial de bloom amb les taxes de producció primària més elevades mesurades en aquest estudi (figura 6.5).

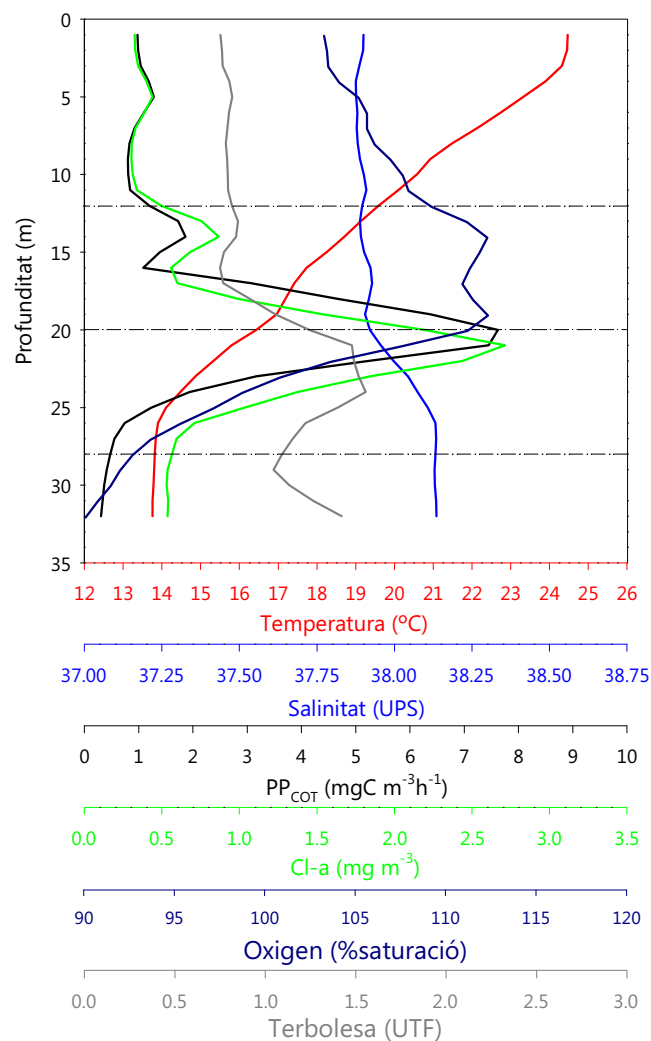


Figura 6.9. Perfils de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Salinitat (UPS), PPT ($\text{mgC m}^{-3} \text{h}^{-1}$), Cl-a (mg m^{-3}), Oxigen (% saturació) i Terbolesa (UTF) de l'estació c.060809. Les línies discontinues amb punts senyalen els mateixos màxims relatius d'estabilitat que la figura 6.2.

El període d'estiu es va caracteritzar per una forta estratificació de la columna d'aigua amb la presència dels màxims de Cl-a situats a prop del sediment. Aquestes estructures d'estiu són les capes d'aigua properes al sediment riques en clorofil·la a (HCNBL). Es van localitzar en capes d'aigua estables i els màxims de producció primària i oxigen es van mesurar just a sobre del màxim de Cl-a (figura 6.9). Aquesta situació és similar als MPC de les aigües obertes del Oest del Mediterrani: la interacció entre la disponibilitat de llum i la font de nutrients en una capa amb baixa turbulència sembla jugar un paper fonamental en la formació i localització d'aquest MPC (Estrada et al. 1993). No obstant, hi ha una diferència important en la font de nutrients entre les dues estructures productives. En el MPC, la font principal de nutrients és el nitrat i el fosfat remineralitzat procedent de les capes d'aigua més fondes. En canvi, en les HCNBL, la font principal de nutrients és el resultat de la combinació de dos factors: la resuspensió de sediments i partícules orgàniques i l'aigua residual abocada per l'emissari submarí del Besòs.

La resuspensió de sediments i partícules orgàniques és deguda a la intersecció de les ones internes amb el sediment que implica certs nivells de turbulència. Aquestes ones internes són guiades per la termoclina (Cacchione and Drake 1986; Puig and Palanques 1998). En la figura 6.2 es pot observar com en el fons de l'estació mostrejada es va mesurar un mínim en el número de Richardson (valors per sota de 0.25). Aquest resultat implica la presència de turbulència en aquesta capa situada just a sobre del sediment, que és la responsable de que hi hagi aquest flux vertical de materials dissolts o particulats del sediment a la columna d'aigua.

Els nutrients alliberats per aquest procés o bé procedeixen del riu Besòs, que s'acumulen en els dipòsits prodeltaics del Besòs (Liquete et al. 2007; Palanques and Diaz 1994), o bé procedeixen de la sedimentació del plàncton. Aquestes nutrients alliberats s'estenen i s'acumulen en capes estables. Aquest fet s'exemplifica en el transsecte realitzat el 6 d'agost del 2009, amb una capa d'aigua tèrbola situada just a sota del màxim de Cl-a (figura 6.3c, 6.3d i 6.9).

L'aigua procedent de l'emissari submarí s'allibera a nivell del fons. Aleshores, depenent de si és l'època d'estratificació o de barreja vertical, aquesta aigua restarà atrapada per la termoclina o bé ascendirà fins a la superfície (capítol 4). Aquesta aigua residual és rica en nutrients, especialment amoni i sovint també fosfat. Aquest fenomen també s'observa en la campanya realitzada el 6 d'agost del 2009. Una intrusió d'aigua amb una salinitat més baixa es va localitzar en la

mateixa capa estable intermèdia on s'hi localitzava la capa de terbolesa. Era en aquest punt on es va localitzar també el màxim de Cl-a (figures 6.2b, 6.2c i 6.2d)

Aquestes dues fonts de nutrients van quedar reflectides en la concentració de nutrients del transecte realitzat aquell dia. Hi havia un gradient de costa a mar obert de la suma de les formes de nitrogen inorgànic dissolt o de l'amoni degut a la resuspensió de sediments i partícules orgàniques, però una intrusió d'aigua molt rica en nutrients interrompia aquest gradient. Aquesta intrusió d'aigua rica en nutrients presentava un mínim relatiu de salinitat i per tant, probablement procedia de l'emissari submarí (figura 6.3).

En aquest transecte, a priori sembla que la distribució de la producció primària va presentar un patró diferent del de la concentració de nutrients. Es va mesurar la taxa màxima de producció primària en la mostra més costanera del transecte, on la termoclina coincidia amb el sediment. A partir d'aquí, la producció primària va disminuir cap a mar obert (figura 6.5). No obstant, el patró va ser el mateix si es comparava la concentració de nitrit i la producció primària normalitzada per la concentració de Cl-a (figura 6.3e). Per tant, la raó per la qual en l'estació *d* es va mesurar la taxa més baixa de producció primària, probablement, va ser per la dilució de la concentració de Cl-a degut a la presència de l'aigua procedent de l'emissari submarí.

Les HCNBLs mostrejades durant les campanyes d'estiu van ser les principals responsables dels valors elevats de PPP_{int} . Aquestes capes van produir en promig un $59.1 \pm 17.1\%$ de la PPP_{int} en una capa que representava un promig del $35.6 \pm 13.5\%$ de la columna d'aigua. Aquest valor és dos vegades el màxim de percentatge de PPP_{int} mesurat en els MPC per Estrada (1985b) en les aigües obertes del Nord-Oest del Mar Mediterrani.

El percentatge de nitrat respecte la suma de nitrat i amoni de les campanyes d'estiu va ser de 0.36 ± 0.22 , és a dir, hi havia més amoni que nitrat disponible. En canvi, les campanyes d'hivern-primavera, amb un percentatge de 0.56 ± 0.17 , van presentar una disponibilitat equilibrada (taula 6.3). Segons aquests resultats, el funcionament d'aquest ecosistema costaner va oscil·lar d'un sistema basat en l'amoni a l'estiu, d'origen terrestre o autòcton; a un sistema més equilibrat durant l'hivern-primavera, amb la mateixa proporció de nitrat i amoni. Aquest canvi en el funcionament tròfic de l'ecosistema en les campanyes d'hivern-primavera va anar acompanyat per un increment en els valors absoluts de nitrat i amoni. Aquest increment probablement va tenir un origen terrestre combinat

amb l'entrada de nitrat procedent de la barreja vertical característica d'aquesta època.

		NO ₃ ⁻ (μM)	NO ₂ ⁻ (μM)	NH ₄ ⁺ (μM)	NI(μM)	NO ₃ ⁻ /(NO ₃ ⁻ +NH ₄ ⁺)	PO ₄ ³⁻ (μM)	N:P
Total	Màxim	1.973	0.808	3.638	5.404	0.84	0.250	107.0
	Mínim	0.011	0.003	0.010	0.065	0.09	0.004	2.6
	Promig	0.521	0.169	0.604	1.294	0.43	0.048	32.8
	D.E.	0.615	0.188	0.762	1.348	0.23	0.051	30.0
	C.V. %	118	111	126	104	52	107	91
Estiu	Màxim	0.959	0.808	3.638	5.404	0.84	0.250	35.4
	Mínim	0.011	0.003	0.010	0.065	0.09	0.004	2.6
	Promig	0.176	0.112	0.497	0.785	0.36	0.055	15.1
	D.E.	0.244	0.192	0.918	1.320	0.22	0.065	10.3
	C.V. %	139	172	185	168	63	118	68
Hivern Primavera	Màxim	1.973	0.536	1.639	4.074	0.82	0.065	107.0
	Mínim	0.314	0.089	0.364	1.072	0.24	0.021	31.7
	Promig	1.073	0.259	0.775	2.108	0.56	0.037	61.1
	D.E.	0.632	0.146	0.395	0.971	0.17	0.014	29.7
	C.V. %	59	56	51	46	31	39	49

Taula 6.3. Resum de les dades de les concentracions de nutrients inorgànics. D.E.: desviació estàndard; C.V.: coeficient de variació (%).

La proporció Producció:Cl-a també va mostrar una clara diferència en la fisiologia de la comunitat de fitoplàncton. En les campanyes d'hivern-primavera aquesta proporció era baixa, excepte en la campanya del 13 d'abril. Això indica que la comunitat de fitoplàncton no va ser massa activa, inclús en les campanyes del 23 i del 26 de març del 2010, on els nivells de Cl-a van ser elevats. En canvi, en les campanyes d'estiu del 2009 i del 13 d'abril del 2010 la comunitat de fitoplàncton va ser altament productiva. Fins i tot més productiva que la comunitat estudiada durant el bloom o prebloom d'aigües obertes del Nord-Oest del Mediterrani (figura 6.8).

La proporció Producció:Cl-a va correlacionar significativament amb l'estratificació de la columna d'aigua (figura 6.10). Aquest fet indica que un increment de l'estratificació de la columna d'aigua va anar acompanyat per un increment en l'eficiència fotosintètica.

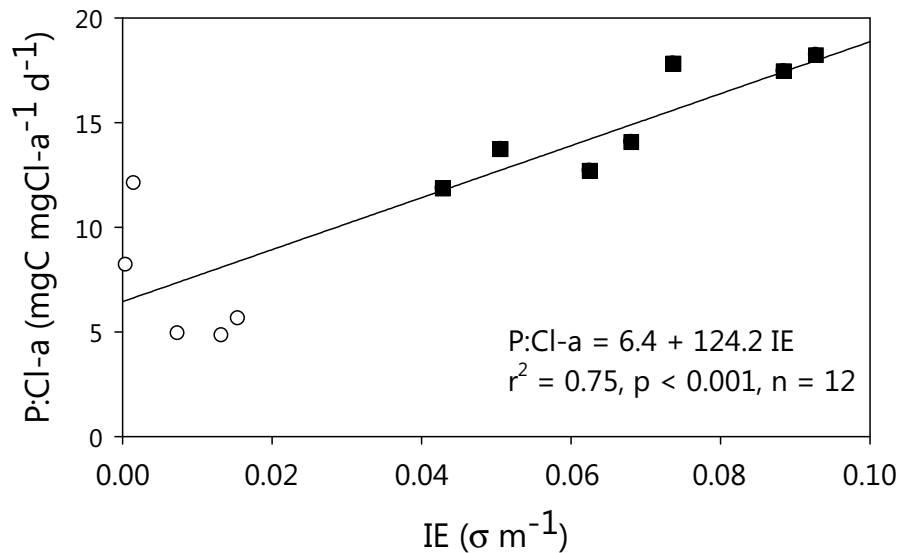


Figura 6.10. Relació entre la Producció:Cl-a i l'índex d'estratificació de les mostres d'estiu (quadres negres) i de l'hivern-primavera (cercles blancs).

6.3.2. Percentatge d'excreció extracel·lular.

Encara queda molt de camí per recórrer en el coneixement dels mecanismes que regeixen l'excreció de carboni orgànic per part del fitoplàncton, tot i que aquest fenomen es coneix des de fa molts anys (Bjornsen 1988; Fogg 1983; Marañón et al. 2004; Mykkestad 1977). Deixant a banda els mecanismes indirectes, com ara el trencament cel·lular o la depredació per part del zooplàncton, hi ha dues hipòtesis que intenten explicar-ho: la difusió passiva de metabòlits de baix pes molecular a través de la membrana cel·lular (Bjornsen 1988) i el mecanisme per vessament o desbordament (Fogg 1983; Wood and Van Valen 1990).

D'acord amb el treball de Baines & Pace (1991), la correlació entre PP_{COP} i PP_{COD} que s'ha trobat en l'ecosistema costaner de Barcelona és una indicador de l'existència d'una excreció induïda com a mecanisme d'alliberament de matèria orgànica dissolta (Morán and Estrada 2001). El valor elevat d'aquesta correlació ($r = 0.85$) es pot interpretar com un indicador de la predominança de l'excreció fisiològica de les substàncies orgàniques dissoltes (exsudació) per sobre de la tròfica (depredació, lisis; Teira et al. 2001). El pendent d'aquesta regressió lineal no és significativament diferent de u. Aquest fet indica que la taxa de PP_{COD} és una fracció constant del total de carboni incorporat pels productors primaris (Baines and Pace 1991). No obstant, aquesta relació no implica necessàriament la causa. Altres variables, com la concentració de nutrients, irradiància o

estabilitat de la columna d'aigua, poden ser les causes últimes dels canvis observats en el PER (Williams 1990).

Els valors de PER en els experiments d'assimilació de carboni realitzats en aquest estudi van ser més o menys constants al llarg del rang de irradiància (taula 6.4), indicant que aquest paràmetre no va dependre de la intensitat de llum, com també indica Lancelot en el seu estudi (1983). Aquest fet contradiu altres treballs (Marañón et al. 2004; Marañón et al. 2005, entre altres; Morán and Estrada 2001) els quals relacionen valors elevats de PER amb irradiàncies baixes. Lancelot (1983) suggereix que aquestes observacions poden ser el resultat d'aplicar de forma inadequada la correcció del blanc en els valors baixos de les mesures de producció primària dissolta i particulada.

Estiu	Promig	Desv. Est.	(PER, %)	Hivern-Primavera	Promig	Desv. Est.
b.130709.10	67.2	4.4		c.110310.10	61.4	11.2
b.130709.17	62.2	5.2		c.110310.25	39.6	14.6
b.130709.21	70.7	4.7		d.230310.12	55.2	2.5
b.130709.26	64.8	5.8		e.230310.15	59.3	5.3
e.300709.10	55.4	8.6		e.260310.10	63.1	10.7
e.300709.41	70.8	6.2		e.260310.30	69.4	9.2
e.300709.45	65.9	9.5		a.130410.06	62.3	12.8
e.300709.51	65.9	6.0		a.130410.10	80.8	2.5
a.060809.21	64.4	8.3		a.130410.15	84.6	2.2
c.060809.21	69.3	5.2		a.130410.25	72.4	11.2
d.060809.21	69.8	7.1				
e.060809.21	68.6	8.2				
f.120809.10	69.4	11.6				
f.120809.40	51.2	5.5				
f.120809.50	57.9	4.0				
f.120809.60	70.2	2.1				

Taula 6.4. Promig i desviació estàndard dels valors de PER obtinguts de les botelletes d'incubació.

La font de variabilitat en la relació entre els valors de PAR i PER en els experiments P-E pot ser deguda a l'efecte de l'absorció de COD per part dels bacteris o per la presència de micro o mesozooplànton en les botelletes d'incubació, els quals poden alliberar més material dissolt al medi a través de la depredació o herbivoria.

Alguns autors també troben una relació entre la proporció N:P i la variabilitat del PER, com ara Mykkestad (1977) i Obernosterer & Herndl (1995). Aquests estudis estan realitzats amb monocultius específics de fitoplàncton i conclouen

que la relació N:P del medi influencia el PER del fitoplàncton. També comenten que aquesta influència és diferent segons l'espècie estudiada i el seu estat fisiològic.

En les mostres de l'ecosistema costaner de Barcelona no s'ha trobat cap relació entre els valors de PER i les concentracions de nutrients o les seves proporcions. Probablement l'absència d'aquesta relació es deu a que s'ha estudiat tota la comunitat fitoplanctònica conjuntament i en diferents èpoques de l'any i per tant, les influències sobre les diferents espècies es deuen haver barrejat. A més a més, és difícil treure conclusions de la relació entre la concentració de nutrients i el fitoplàncton en els mostrejos a mar, ja que l'estat de la comunitat de fitoplàncton estudiada és el resultat de la seva adaptació a les condicions ambientals prèvies al mostreig.

Els valors elevats de PER mesurats en aquest estudi també s'han observat en altres zones costaneres del Nord-Oest del Mediterrani (Alonso-Sáez et al. 2008; González et al. 2008). En canvi, en aigües obertes del Nord-Oest del Mediterrani s'han mesurat valors més baixos (Lopez-Sandoval et al. 2011; Morán and Estrada 2001; Morán et al. 2002). Possiblement un factor important que indueix aquests valors elevats de PER està associat a les condicions tròfiques dels ecosistemes costaners.

En conclusió, i d'acord amb aquests fets, l'alliberament extracel·lular de carboni orgànic recentment sintetitzat en l'ecosistema costaner de Barcelona es pot interpretar com un mecanisme actiu d'excreció de substàncies fotosintetitzades probablement relacionat amb les condicions tròfiques dels ecosistemes costaners.

6.4. Conclusions.

La producció primària de l'ecosistema costaner de Barcelona és lleugerament diferent a la de mar obert per l'existència d'unes característiques concretes: la influència d'entrades d'aigua continental accentuades per la forta pressió de la població adjacent i la interacció entre la columna d'aigua i el sediment. Aquestes característiques particulars modifiquen el cicle anual de la producció primària fitoplanctònica.

Durant l'hivern-primavera, la Cl-a i la producció primària es localitzen principalment en les capes superficials. Aquesta distribució probablement es

produeix per la falta d'estabilitat de la columna d'aigua i per la baixa irradiància diària d'aquesta època de l'any. En aquest període la producció primària es basa en una proporció semblant entre l'amoni i el nitrat.

Durant l'estiu hi ha la presència de les HCNBL. Aquestes estructures estivals es poden comparar amb el MPC de les aigües oceàniques, tot i que hi ha dues diferències remarcables. La font de nutrients en les HCNBL són la resuspensió de sediments i partícules orgàniques del fons i les aigües residuals abocades per l'emissari submarí del Besòs. En canvi, en el MPC els nutrients ascendeixen de les capes d'aigua més fondes i riques en nutrients. L'altre diferència és la composició de nutrients d'aquestes fonts. La font principal de nitrogen de les HCNBLs i dels MPC és l'amoni i el nitrat respectivament.

En general, les taxes de producció primària mesurades en les HCNBL han superat amb escreix les taxes mesurades durant l'època d'hivern-primavera i les taxes dels MPC de mar obert. De fet són comparables a les taxes que es produeixen durant el bloom primaveral en aigües de mar obert.

Les HCNBL de les aigües costaneres de Barcelona juguen un paper important en el processament dels nutrients d'origen continental i humà. Per tant, també influiran d'una manera cabdal en l'equilibri dels balanços de carboni en aquest ecosistema.

La proporció de la producció primària dissolta és elevada. Representa més d'un 60% del total. Aquesta proporció també s'ha observat en zones costaneres properes a la zona d'estudi. Sembla el resultat d'un procés actiu del fitoplàncton el qual probablement està relacionat amb les condicions tròfiques dels ecosistemes costaners.

Capítol 7

Discussió general

En aquesta tesi s'han estudiat les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL). En la costa catalana, aquestes estructures es localitzen principalment durant la primavera i l'estiu, en la costa central i sud i entre els 20m i els 60m de profunditat.

La rellevància d'aquest treball està en veure quins efectes tenen les diferents característiques d'un ecosistema costaner, concretament el del litoral de llevant de Barcelona, sobre la comunitat fitoplanctònica, els nutrients i la Matèria Orgànica Dissolta Cromofòrica (MODC) d'aquestes estructures productives. Aquesta estructura s'ha estudiat en el context del cicle anual de l'ecosistema i s'ha comparat amb els blooms primaverals i els Màxims Profunds de Clorofil·la (MPC). S'ha abordat des de quatre línies diferents d'investigació: la Cl-a i la comunitat fitoplanctònica, els nutrients, la MODC i la producció primària fitoplanctònica.

7.1. Cicle anual.

A grans trets el cicle anual de l'ecosistema estudiat presenta els mateixos fenòmens principals que els ecosistemes de mar obert, però també presenta algunes variacions.

En la figura 7.1 hi ha representat un esquema d'aquest cicle anual. Durant l'hivern la columna d'aigua està ben barrejada i tot i l'elevada concentració de nutrients que hi ha a l'ecosistema, els nivells de Cl-a són baixos. Això és degut a la falta de llum i d'estabilitat de la columna d'aigua que de forma combinada limiten la taxa de creixement del fitoplàncton i produeixen una pèrdua de part de la població cap a capes fondes, juntament amb el consum per part del zooplàncton. Degut a la seva ràpida capacitat d'assimilar els nutrients i de créixer, el grup dels piceocariotes sembla dominar en aquest període.

Entre finals d'hivern i principis de primavera, degut a l'allargament de la durada del dia, es va acumulant energia en forma de calor en l'ecosistema. D'aquesta manera s'inicia l'aparició d'un gradient de densitat i augmenta l'estabilitat de la columna d'aigua. Aquest fenomen, juntament amb la presència de nutrients remineralitzats, dona lloc al bloom primaveral. Aquesta proliferació algal generalment està representada per diatomees i la seva durada depèn de que hi hagi prou nutrients disponibles per a mantenir aquesta població fitoplanctònica. Aquest fenomen genera una gran quantitat de matèria orgànica que dona lloc

al màxim anual en la concentració de la MODC a254 i del Carboni Orgànic Dissolt (COD, figura 5.8).

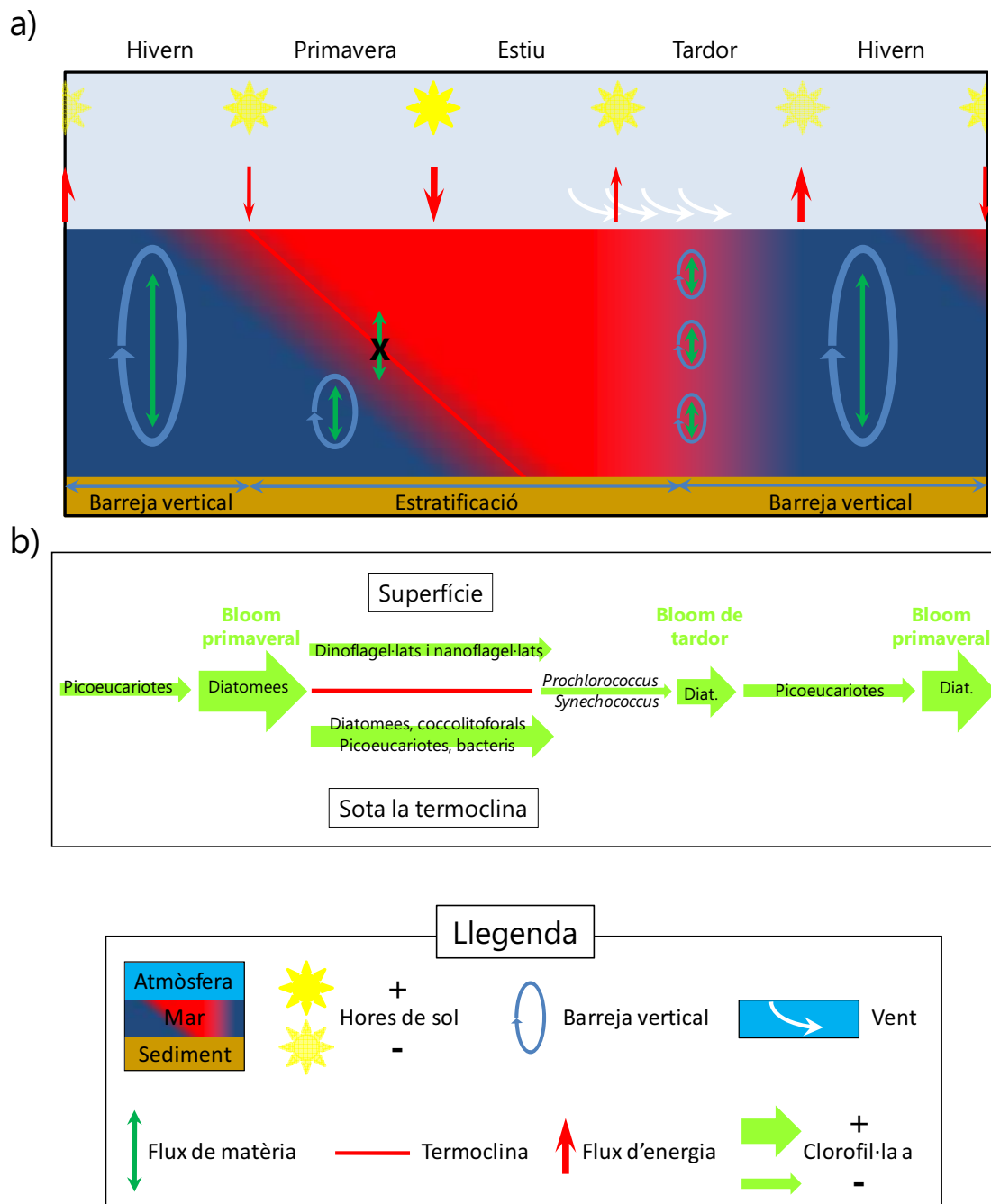


Figura 7.1. Esquema del cicle anual en la zona d'estudi. a) evolució del context hidrogràfic. b) Cicle anual de la clorofil·la a i dels grups de fitoplàncton predominants en cada situació.

Aquest excés de matèria orgànica aparentment permet als bacteris assolir unes abundàncies remarcables en una etapa posterior al bloom primaveral.

El col·lapse del bloom primaveral es produeix amb la frenada del flux de nutrients de capes més fondes. Aquest fet és el resultat de l'augment de l'estratificació de la columna d'aigua i de la seva estabilitat degut a la continua entrada d'energia en forma de calor en l'ecosistema. Aquesta estratificació, representada per gradients de densitat verticals, configura una columna d'aigua en que els fluxos verticals de matèria, i per tant de nutrients i fitoplàncton, entre capes d'aigua és molt més lent. D'aquesta manera la columna d'aigua es pot separar en compartiments superficials i en profunds.

En els compartiments superficials el bloom primaveral ha exhaurit els nutrients remineralitzats i per tant en principi passa a dependre del reciclatge de nutrients orgànics. Juntament amb l'elevada estabilitat d'aquestes capes d'aigua es produeix un canvi en la comunitat fitoplanctònica. En un principi, en aquests compartiments superficials i durant aquest període predominen els dinoflagel·lats i els nanoflagel·lats. Com que es tracta de capes molt il·luminades la MODC d'aquestes aigües en termes generals es fotodegrada.

En els compartiments més profunds, situats just per sota de la termoclina, les condicions són diferents. En aquestes capes encara es pot donar el flux de nutrients remineralitzats de capes més profundes i riques, ja que els gradients de densitat no són tan accentuats o són inexistents. Però al mateix temps, quan no hi ha gradients impedeix que hi hagi una estabilitat de les capes d'aigua. Al ser uns compartiments que estan a més profunditat tampoc hi arriba tanta intensitat de llum. En conseqüència, aquestes capes d'aigua presenten uns valors de Cl-a variables que depenen de l'equilibri entre la concentració de nutrients, la disponibilitat de llum i la pèrdua de part de la població per sedimentació, advecció o també per consum del zooplàncton. Aquestes condicions variables generen canvis constants de la comunitat de fitoplàncton present variant entre diatomees, coccolitoforals, picoeucariotes i bacteris. La MODC sol presentar valors més elevats que en superfície ja que hi ha una menor influència de la fotodegradació i per contra es dona més producció d'aquesta.

Al llarg de l'època d'estratificació de la columna d'aigua, la situació de la termoclina i per tant dels diferents compartiments descrits no és la mateixa. En general, la termoclina va descendint a més profunditat degut a la continua entrada d'energia solar. En conseqüència, els compartiments superficials augmenten de gruix mentre que els profunds estan limitats per la presència del sediment i a més a més reben menys intensitat de llum.

Hi ha un moment en el que la termoclina arriba a nivell del sediment i posteriorment s'allunya de la costa. En aquest punt tota la columna d'aigua passa a presentar les condicions dels compartiments superficials. Aquest és un dels fenòmens característics que diferencia un ecosistema costaner d'un d'oceànic.

El tipus de comunitat de fitoplàncton que predomina en les capes superficials de l'època estratificada no és sempre la mateixa. Cap a finals d'estiu i principis de tardor la intensitat de llum del sol disminueix i hi ha més escassetat de nutrients. És en aquests moments que els dinoflagel·lats i nanoflagel·lats ja no són els organismes que dominen sinó que són els *Prochlorococcus* i els *Synechococcus* els que prenen protagonisme. Entre aquests dos grups es disputen la dominància de la comunitat de fitoplàncton.

És també durant aquesta època que, degut a la menor intensitat de llum sumat als temporals de finals d'estiu, es produeix una pèrdua neta de calor del sistema i es genera un desgast progressiu de la termoclina i una pèrdua de l'estabilitat de la columna d'aigua, que finalitza en una nova barreja vertical.

En aquest moment s'inicia una entrada de nutrients remineralitzats (principalment nitrat i fosfat) de capes més fondes. També es produeix una desaparició de matèria orgànica dissolta de l'ecosistema que s'ha anat acumulant al llarg del cicle, que queda representat per un mínim en la concentració tant de COD com de MODC de longitud d'ona baixa (figura 5.8). Aquest procés de realimentació de nutrients i desaparició de la MODC i del COD dura fins que no s'atura de nou la barreja vertical.

En les primeres fases d'aquesta barreja vertical es sol produir el bloom de tardor. Aquest fenomen és conseqüència de que encara hi ha certa estabilitat de la columna d'aigua i que el sistema ja ha començat a rebre els nutrients remineralitzats de les capes fondes. Aquesta proliferació d'algues, que sol estar dominada per diatomees, és de curta durada i els nivells de Cl-a solen ser moderats.

7.2. Característiques de l'ecosistema costaner estudiat.

Aquest és un resum simplificat de com és el cicle anual en un ecosistema costaner en general, però en aquesta tesi s'ha observat que l'evolució temporal dels diferents paràmetres en l'ecosistema litoral de Barcelona presenta força

irregularitats comparat amb altres ecosistemes costaners, com és el cas del de Blanes, o bé amb l'ecosistema de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani.

La Cl-a presenta una sèrie d'oscil·lacions, produïdes a priori per efectes de fortes ventades i de precipitacions, que han donat lloc a una disminució de la seva concentració. Però analitzant l'evolució temporal dels nutrients dissolts, inclosa la MODC, s'ha vist com l'escenari és força més complex que això. Hi ha altres factors que han intervingut en l'alteració d'aquests cicles anuals.

Aquests factors són bàsicament conseqüència de la interacció que es dona entre la costa i el mar i la presència d'un fons marí més somer. La primera característica engloba la influència de la desembocadura del riu Besòs, l'emissari submarí de la planta de tractament d'aigües residuals del Besòs i l'escorrentia superficial que es produeix durant els episodis de pluja. La presència del sediment més somer, bàsicament, produeix una pèrdua d'un grau de llibertat en l'ecosistema i l'aparició de fenòmens de resuspensió de sediments i partícules orgàniques.

7.3. Efectes d'aquestes peculiaritats sobre l'ecosistema.

Per intentar conèixer amb més detall l'efecte dels diferents factors que alteren el cicle anual s'ha analitzat la proporció de nutrients de les mostres recollides. En alguns casos això ha permès detectar alteracions de les concentracions de nutrients i s'ha pogut traçar el seu origen. Per exemple, quan una massa d'aigua ha presentat una concentració d'amoni molt elevada o una proporció d'amoni respecte el fosfat molt elevada, això ha permès relacionar-ho amb aigües procedents de l'emissari submarí. Però generalment no ha estat gaire fàcil conèixer la procedència d'aquestes alteracions, sobretot quan en una mateixa massa d'aigua hi pot haver la influència de diferents fonts de nutrients.

L'efecte immediat d'aquestes alteracions de les concentracions de nutrients depèn de la combinació dels factors implicats i del moment en el qual són estudiats. En un principi, qualsevol entrada d'aigua produeix una alteració de les concentracions tant de nutrients com de Cl-a que inicialment podrà ser en un sentit; per exemple diluir la comunitat de fitoplàncton marí o augmentar la concentració d'amoni. Però més tard, l'efecte podrà ser el contrari, és a dir, un increment de la Cl-a juntament amb un canvi en la composició de la comunitat fitoplanctònica i una disminució en la concentració de nutrients.

Un exemple de la importància del moment en el qual s'estudien aquests fenòmens es veu en el destí de les aigües residuals abocades per l'emissari submarí. En la figura 4.15 es pot observar com durant l'època de barreja vertical aquestes aigües ascendeixen fins a la superfície i difonen per tota la columna d'aigua. En canvi, durant l'època d'estratificació es queden atrapades per la termoclina i, per tant, difonen per capes d'aigua més profundes.

A llarg termini, l'efecte que produeix aquest conjunt de característiques és un enriquiment crònic de l'ecosistema, sobretot d'amoni. Únicament durant el període en que es produeix la barreja vertical (de finals de tardor a principis de primavera), moment en el qual es produeix l'entrada de nutrients oxidats de les capes més fondes, es dona un desplaçament cap al nitrat d'aquest equilibri. Però el resultat final és una codominància d'amoni i nitrat en el medi, quan en altres ecosistemes costaners o de mar obert en aquesta etapa del cicle anual es produeix una dominància clara del nitrat.

Aquesta abundància d'amoni en capes superficials no es habitual en sistemes oligotròfics com en la badia de Blanes o a mar obert del Nord-Oest del Mediterrani. En aquests ecosistemes aquest nutrient tendeix a oxidar-se amb l'oxigen dissolt i a consumir-se. Habitualment els màxims d'amoni, i de nitrit, es troben en capes més fondes i sense llum, resultat del metabolisme del detritus per part dels bacteris, o de l'excreció de nitrit per part del fitoplàncton per falta d'energia.

Si no fos per aquest amoni, les proporcions dels diferents elements de nitrogen inorgànic en l'ecosistema de Barcelona seria semblant a altres ecosistemes costaners considerats oligotròfics, com el de Blanes, que durant certs períodes del cicle anual presenten limitació per nitrogen. Però en l'ecosistema costaner de Barcelona en general s'ha detectat una menor deficiència en nitrogen i per tant una major deficiència en fòsfor, com en l'ecosistema de mar obert del Mediterrani.

L'enriquiment crònic és un dels factors responsables de l'equilibri observat entre les diferents formes d'un mateix element. La deficiència general en fòsfor dóna lloc a una ràpida remineralització de les formes orgàniques dissoltes en les que es pot trobar en el medi i és absorbit ràpidament pel fitoplàncton. En el cas del nitrogen succeeix el contrari, al trobar-se en abundància en el medi, la despesa energètica per remineralitzar la forma orgànica dissolta no és avantatjosa i per això s'acumula en l'ecosistema.

Una altra característica que es sospita que està induïda per aquests factors costaners és l'elevat percentatge d'excreció extracel·lular (PER) de la comunitat de fitoplàncton. Ha superat el 60% de la producció primària total. En aquest estudi sembla ser que es tracta del resultat d'un procés actiu per part de les cèl·lules. Però no s'ha pogut trobar cap relació d'aquest PER elevat amb cap de les variables mesurades. Aquest percentatge sembla ser una característica comuna a altres ecosistemes costaners del Nord-Oest del Mediterrani, però en canvi no succeeix en els ecosistemes de mar obert de la mateixa regió, els quals presenten uns valors força més baixos. Probablement està relacionat amb les condicions tròfiques dels ecosistemes costaners.

L'altre característica de l'ecosistema costaner que produeix una influència sobre el cicle anual és la presència del sediment més somer. Aquest imposa una frontera física en l'ecosistema marí. Aquesta característica canvia les regles del joc respecte un ecosistema marí amb fons més profunds. En aquest cas, desapareixen els fluxos verticals directes de matèria procedents de capes fondes, de manera que en certa mesura limita l'enriquiment de nutrients durant l'època de barreja vertical. També evita en part que hi hagi sortida de material particulat per sedimentació, ja que aquest queda atrapat en el sediment; i es poden produir els fenòmens de resuspensió de sediments i partícules orgàniques, que es generen per la interacció entre les ones internes i el sediment.

Tot i que la presència del sediment limiti l'intercanvi de matèria i energia en el sentit vertical, no implica que no es produeixi cap flux. Aquest intercanvi es produirà en un sentit més horitzontal. És així com durant l'època de barreja vertical els nutrients remineralitzats de les capes fondes arriben a les aigües costaneres i el COD i la MODC en desapareix. Però en situacions de calma, quan en la columna d'aigua hi hagi sedimentació de partícules, aquestes s'acumularan en el sediment. Aleshores, quan es donen els fenòmens de resuspensió, poden retornar al sistema.

En el cas del fitoplàncton sedimentat, ja sigui en forma de cist de resistència o en forma de cèl·lula vegetativa, quan es produeixi la resuspensió, podrà tornar a participar en la comunitat fitoplanctònica. Es pot dir que el sediment actua com un "banc de llavors". Si es tracta de matèria orgànica, quan es resuspengui, podrà tornar a enriquir l'ecosistema, ja sigui en forma remineralitzada i/o reduïda i particulada i/o dissolta, depenent de quins processos de transformació hagi pogut experimentar en la seva etapa en el sediment.

7.4. Poblacions fitoplanctòniques.

El cicle anual del fitoplàncton en la zona d'estudi, a grans trets, segueix la mateixa evolució que en altres ecosistemes del Nord-Oest del Mediterrani. Això és així ja que els principals fenòmens que influencien aquest cicle depenen de les característiques climàtiques de les zones temperades i per tant això no canvia en l'ecosistema costaner de Barcelona. Però les alteracions que s'han observat en el cicle anual dels diferents paràmetres estudiats, produeixen un canvi de les condicions de contorn que poden influenciar d'una manera puntual però determinant les poblacions fitoplanctòniques.

Prova d'aquests fenòmens s'ha vist en algunes mostres de les capes superficials durant l'època estratificada. La comunitat de dinoflagel·lats i nanoflagel·lats, que és la que es suposa que s'hauria d'haver trobat, ha estat substituïda per una comunitat dominada per diatomees. Un altre exemple és la presència de fitoplàncton d'aigua dolça (*Scenedesmus spp.*, cianobacteris, ...) que s'ha trobat en aigües superficials, procedents segurament de la desembocadura del riu Besòs.

En força ocasions, les alteracions que s'han observat en les poblacions fitoplanctòniques no s'han pogut relacionar directament amb el fenomen que les ha induït. Quan s'estudia un ecosistema en moments o mostres puntuals, la fotografia que es captura l'ha generat la història més recent. Per tant, s'han d'utilitzar elements integradors per conèixer o inferir què ha succeït.

Un element integrador per excel·lència en els ecosistemes aquàtics és el fitoplàncton. Com que es coneixen les preferències ecològiques o nínxols dels grups funcionals de fitoplàncton, la presència d'un o un altre grup implica unes condicions ambientals concretes. En aquest treball, l'estudi dels grups funcionals a través de l'Anàlisi de Components Principals (ACP) ha permès definir en promig les característiques de l'ecosistema prèviament a cada mostreig. En concret, els eixos ACP2 i ACP3 de l'anàlisi s'han pogut relacionar amb l'abundància de recursos i amb la dependència del medi per part del fitoplàncton per trobar aquests recursos, respectivament. Aquesta associació ha també ha permès relacionar aquests eixos amb el Mandala de Margalef.

7.5. Les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a.

En aquesta tesi hi ha una sèrie de mostres que s'han centrat en l'estudi de les estructures de producció primària més rellevants durant el període

d'estratificació: les capes d'aigua properes al fons riques en clorofil·la a (HCNBL). En aquestes campanyes s'ha observat que presenten unes peculiaritats que les diferencien dels Màxims Profunds de Clorofil·la (MPC) de mar obert. Aquestes peculiaritats venen definides per l'efecte que produeixen les característiques de l'ecosistema costaner de Barcelona que ja s'han esmentat.

L'efecte més evident que produeix la resuspensió de sediments i partícules orgàniques és la formació de les HCNBL durant l'època d'estratificació. Aquest fenomen dona lloc a un alliberament de nutrients que es troben en l'aigua intersticial, de sediment i de fitoplàncton. Aquests difonen per la columna d'aigua i queden atrapats en la zona amb un màxim relatiu d'estabilitat, que coincideix amb la termoclina. Això es veu reflectit en les seccions dels perfils de CTD en les quals es pot apreciar la presència d'una capa amb concentracions elevades de terbolesa i Cl-a propera al sediment. Mar endins, aquesta estructura pot anar resseguint el fons o desenganxar-se'n o bifurcar-se.

Aquesta capa té el seu origen en la intersecció amb el sediment de les ones internes, les quals són guiades per la termoclina. Aquest fenomen genera turbulències a nivell del sediment que produeixen aquesta resuspensió. Aquestes turbulències queden representades en la figura 6.2, on en el fons es van mesurar valors inferiors a 0.25 del número de Richardson.

Les ones internes poden tenir una freqüència baixa amb un període d'oscil·lació que pot durar unes hores i una amplitud de varis metres. En cada cicle aquest punt d'intersecció pot recórrer un tram de fons força ampli, fins i tot alguns quilòmetres, i produir-hi la resuspensió de sediments i partícules orgàniques. En conseqüència, quan la zona d'intersecció estigui en un punt més profund, prèviament haurà augmentat la terbolesa en punts més superficials del fons. És per això que en certes ocasions s'han detectat les HCNBL en columnes d'aigua on no s'hi ha observat la termoclina.

La composició d'aquesta estructura és molt complexa. En un principi, l'origen d'aquesta capa, és a dir, on està en contacte amb el sediment, presentarà les concentracions de nutrients i els nivells de terbolesa més elevats. I a continuació aquests aniran disminuint cap a mar obert. El comportament de la Cl-a i la composició del fitoplàncton és més variable. Els nivells de Cl-a poden anar oscil·lant i dependran per exemple de la quantitat de llum que arribi en aquesta aigua i del "temps de maduració" de la massa d'aigua.

L'abundància de la comunitat de fitoplàncton en aquestes capes no sembla presentar un patró definit, tot i que la composició específica si que és més o menys la mateixa en el conjunt de l'estructura. Un dels possibles orígens d'aquesta comunitat fitoplanctònica en aquestes capes pot ser el sediment, a través de la funció de "banc de llavors" que s'ha comentat prèviament. L'eix vertical d'aquestes estructures també pot ser variable. Generalment el màxim de terbolesa estarà situat per sota del de Cl-a i a continuació en la part més superficial es produirà un màxim de percentatge de saturació d'oxigen i de producció primària.

Aquesta estructura pot quedar alterada per la influència del segon factor responsable d'aquestes capes d'aigua productives: la irrupció d'aigua amb menys salinitat procedent de l'emissari submarí, la qual en aquesta època també queda atrapada sota la termoclina. Aquesta intrusió alterarà els gradients de nutrients al llarg de la capa i les seves concentracions, sobretot de l'amoni, i en un principi diluirà la Cl-a i la comunitat fitoplanctònica. Però el resultat final serà un sobre enriquiment crònic d'aquestes capes d'aigua i per tant un increment de la proliferació d'algues i de l'activitat fitoplanctònica.

Una altra característica que diferencia les HCNBL dels MPC és la presència en la mateixa estructura de concentracions elevades d'amoni i nitrit amb la Cl-a. Com ja s'ha comentat, en els MPC aquests nutrients es troben desplaçats en profunditat respecte la Cl-a.

En les HCNBL hi ha una elevada activitat fitoplanctònica. S'han mesurat unes taxes de producció primària fitoplanctònica que superen amb escreix les dels MPC de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani. De fet les taxes de producció primària mesurades en aquestes capes en general han superat les taxes de l'època del bloom primaveral estudiat en el mateix ecosistema i han sigut semblants a taxes del bloom primaveral de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani. En algunes mostres s'hi ha observat una relació del Nitrogen Orgànic Particulat (NOP) respecte el Fòsfor Orgànic Particulat (FOP) inferior a 16:1. Aquesta proporció sembla ser un indicatiu de l'adaptació de la maquinària cel·lular del fitoplàncton a l'etapa de creixement exponencial. En el bloom primaveral aquests valors han estat superiors, de manera que la comunitat de fitoplàncton estava més adaptada a l'adquisició de recursos. El microfítolpàncton generalment és la fracció més abundant en les HCNBL mentre que durant el bloom primaveral el picofítolpàncton va presentar més protagonisme.

La producció primària elevada, la resuspensió de material, l'aportació d'aigües d'origen residual i la presència notable de bacteris són participants habituals en el procés de formació i transformació de la MODC. Al estar tots presents en les HCNBL i dispersos durant l'època de barreja vertical n'ha fet difícil discernir quin paper tenia cadascun d'ells. L'únic que s'ha pogut destacar és la participació directa de la producció primària fitoplanctònica en la formació de MODC de l'a254. Aquest fet no s'havia demostrat amb anterioritat a aquest treball.

Aquest conjunt de característiques confereixen a les HCNBL la capacitat de processar gran quantitat de nutrients de procedència i qualitat variada i exportar-les del sistema, ja sigui cap al sediment, cap a mar obert, si es donen les corrents favorables, o cap a nivells més elevats de la xarxa tròfica. Així doncs, aquestes estructures juguen un paper molt important en el procés de contrarestar l'eutrofització generada per la pressió antròpica i en els balanços de carboni en l'ecosistema costaner de Barcelona.

Capítol 8

Conclusions

1) L'ecosistema estudiat del litoral de llevant de Barcelona presenta unes peculiaritats que el diferencien d'altres ecosistemes Mediterranis, com el de Blanes o el d'aigües més oceàniques, i que donen lloc a certes irregularitats en els cicles anuals de diferents paràmetres estudiats. Aquestes característiques són:

- La proximitat de la desembocadura del riu Besòs.
- L'abocament d'aigües residuals a través de l'emissari submarí procedents de la planta depuradora del Besòs, que aporta gran quantitat d'amoni a l'ecosistema.
- Les pluges i l'escorrentia superficial associada.
- La presència d'un sediment més somer que imposa una frontera física i permet l'aparició de fenòmens de resuspensió de sediments i partícules orgàniques.

2) Aquestes característiques poden afectar de forma diferent les concentracions dels nutrients presents a l'ecosistema. L'efecte depèn de la combinació de factors que intervenen en un moment determinat i de l'època de l'any en que es produeixen. La conseqüència final és un enriquiment crònic de nutrients de l'ecosistema, sobretot d'amoni.

3) Aquesta abundància d'amoni dona lloc a una limitació de fòsfor en l'ecosistema. En conseqüència es produeix una ràpida remineralització del Fòsfor Orgànic Dissolt (FOD), mantenint-se en nivells proporcionalment baixos, i una acumulació de Nitrogen Orgànic Dissolt (NOD), que presenta unes proporcions més elevades.

4) La presència d'un sediment més somer limita els fluxos verticals de matèria procedents de capes fondes i impedeix que hi hagi sortida de material particulat per sedimentació, ja que aquest es queda atrapat en el sediment. Aquest material particulat acumulat en el sediment, que inclou fitoplàncton; juntament amb els nutrients dissolts de les aigües intersticials, retornen a la columna d'aigua a través de la resuspensió de sediments i partícules orgàniques.

5) El cicle anual de la Cl-a a en la zona d'estudi presenta un bloom primaveral i un bloom de tardor igual que en altres ecosistemes marins del Mediterrani. Però durant l'època estratificada s'ha definit una estructura productiva diferent del típic Màxim Profund de Clorofil·la (MPC). Aquesta estructura s'ha anomenat capa d'aigua propera al fons i rica en clorofil·la a (HCNBL).

6) En la costa catalana, aquestes estructures es localitzen principalment durant la primavera i l'estiu, en la costa central i sud i entre els 20m i els 60m de profunditat.

7) L'origen d'aquestes capes es troba en la resuspensió de sediments i partícules orgàniques. Durant l'època en que la columna d'aigua està estratificada, aquest material alliberat al medi queda atrapat per la termoclina en les capes d'aigua properes al sediment. També s'hi pot acumular l'aigua procedent de l'emissari submarí. Així, en aquestes capes hi ha una acumulació de nutrients que, juntament amb l'estabilitat i irradiació solars suficients, generen uns nivells de Cl-a elevats donant lloc a les HCNBL.

8) Aquestes estructures poden distribuir-se pel fons però en determinats punts, coincidint amb capes d'aigua amb un màxim relatiu d'estabilitat, es poden bifurcar de manera que una de les branques es desenganxa del sediment.

9) La composició d'aquestes estructures és molt complexa. A nivell de nutrients poden presentar gradients més o menys definits amb les majors concentracions en els punts propers o tocant el sediment. El comportament de la Cl-a i la composició del fitoplàncton és més variable. Els nivells de Cl-a poden anar oscil·lant i dependran per exemple de la quantitat de llum que arribi en aquesta aigua i del "temps de maduració" de la massa d'aigua. L'abundància de la comunitat de fitoplàncton no sembla presentar un patró definit, tot i que la composició específica sí que és més o menys la mateixa en el conjunt de l'estructura.

10) En les HCNBL es dona una coincidència de concentracions elevades d'amoni i nitrit amb la Cl-a. Aquesta situació diferencia aquestes estructures dels MPC, on les concentracions màximes d'aquests elements es troben desplaçats en profunditat respecte la Cl-a.

11) En les HCNBL hi ha una elevada activitat fitoplanctònica:

- Presenten unes taxes de producció primària fitoplanctònica elevades, semblants a taxes del bloom primaveral de mar obert del Nord-Oest del Mediterrani.
- En algunes HCNBL s'hi ha observat una relació del Nitrogen Orgànic Particulat respecte el Fòsfor Orgànic Particulat inferior a 16:1. Aquesta proporció és un indicatiu de l'adaptació de la maquinària cel·lular del fitoplàncton a la fase de creixement exponencial.

- Generalment s'ha vist que el microfitoplàncton és la fracció més abundant en les HCNBL.

12) Aquestes característiques confereixen a les HCNBL la capacitat de processar gran quantitat de nutrients de procedència i qualitat variada i exportar-les del sistema. Per tant juguen un paper molt important en el procés de contrarestar l'eutrofització generada per la pressió antròpica i en els balanços de carboni en l'ecosistema costaner de Barcelona.

13) En les HCNBL es reuneixen diferents elements responsables de la producció i modificació de la MODC, és a dir: fitoplàncton, bacteris, resuspensió de material i aigües residuals.

14) El fitoplàncton és una font directa de MODC de longitud d'ona baixa a través de la producció primària i a més a més s'ha comprovat que es pot utilitzar com a eina de predicció de la producció primària fitoplanctònica.

15) La producció primària fitoplanctònica en aquest ecosistema presenta una fracció dissolta elevada, amb un PER força constant i superior al 60%. Aquest valor és semblant al mesurat en altres ecosistemes costaners del Mediterrani. Sembla ser el resultat d'un procés actiu per part de les cèl·lules, probablement relacionat amb les condicions tròfiques dels ecosistemes costaners.

16) En els experiments de fixació del carboni de Producció-Irradiància (P-E), per obtenir el blanc de la mesura s'ha utilitzat la dada de la botelleta fixada amb formaldehid. En aquests experiments s'ha mesurat una certa quantitat de producció primària fitoplanctònica en la botelleta fosca i s'ha afegit al model de fixació de carboni emprat per obtenir els diferents paràmetres fotosintètics.

17) Les dades obtingudes en els experiments de P-E han permès caracteritzar fisiològicament la comunitat fitoplanctònica. En l'hivern-primavera estudiat s'ha vist com tot i que físicament l'ecosistema sembla homogeni, realment també hi ha una estructura heterogènia ressaltada per la variabilitat dels paràmetres fotosintètics mesurats. També s'ha observat que la comunitat de fitoplàncton estava influenciada i adaptada a diferents règims d'intensitat de llum i que el temps d'exposició a aquesta irradiància és un factor important.

Bibliografia

- Aca. 2003-2011. Campanyes oceanogràfiques pel control ambiental del litoral català en aigües allunyades de la costa. Informes 2003-2011. Agència Catalana de l'Aigua.
- Agawin, N. S. R., C. M. Duarte, and S. Agusti. 2000. Nutrient and temperature control of the contribution of picoplankton to phytoplankton biomass and production. *Limnology and Oceanography* **45**: 1891-1891.
- Alonso-Sáez, L. and others 2008. Factors controlling the year-round variability in carbon flux through bacteria in a coastal marine system. *Ecosystems* **11**: 397-409.
- Anderson, J. M., Y. I. Park, and W. S. Chow. 1997. Photoinactivation and photoprotection of photosystem II in nature. *Physiologia Plantarum* **100**: 214-223.
- Arin, L. 2002. Caracterización ecológica de comunidades de microorganismos planctónicos marinos, basada en relaciones entre la distribución de tamaños, composición química y taxonomía. Ph.D. Thesis. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Arin, L., M. Segura, O. Chic, D. Blasco, and M. Estrada. 2005. Phytoplankton dynamics in a coastal area in front of Barcelona (NW Mediterranean). ASLO Summer Meeting.
- Arrigo, K. R. 2005. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature* **437**: 349-355.
- Astoreca, R., V. Rousseau, and C. Lancelot. 2009. Coloured dissolved organic matter (CDOM) in Southern North Sea waters: Optical characterization and possible origin. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **85**: 633-640.
- Azam, F., T. Fenchel, J. G. Field, J. S. Gray, L. A. Meyerreil, and F. Thingstad. 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Marine Ecology-Progress Series* **10**: 257-263.
- Baines, S. B., and M. L. Pace. 1991. The production of dissolved organic carbon by phytoplankton and its importance to bacteria: Patterns across marine and freshwater systems. *Limnology and Oceanography* **36**: 1078-1090.
- Ballester, A., E. Arias, A. Cruzado, D. Blasco, and J. M. Camps. 1967. Estudio hidrográfico de la costa catalana, de junio de 1965 a mayo de 1967. *Investigaciones Pesqueras* **31**: 621-662.

- Ballester, A., A. Cruzado, and G. Macchi. 1969. Analyse chimique continue de la mer:2. Mission internationale *Mechelen* 1968 en Méditerranée. Bull. K. Belg. Inst. Nat. Wet. **45**: 1-29.
- Bandaranayake, W. M. 1998. Mycosporines: are they nature's sunscreens? *Natural Product Reports* **15**: 159-172.
- Banse, K. 1993. On the dark bottle in the C-14 method for measuring marine-phytoplankton production. *Measurement of Primary Production from the Molecular to the Global Scale* **197**: 132-140.
- Barbier, E. B., S. D. Hacker, C. Kennedy, E. W. Koch, A. C. Stier, and B. R. Silliman. 2011. The value of estuarine and coastal ecosystem services. *Ecological Monographs* **81**: 169-193.
- Battin, T. J. 1998. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela. *Organic Geochemistry* **28**: 561-569.
- Bertilsson, S., O. Berglund, D. M. Karl, and S. W. Chisholm. 2003. Elemental composition of marine *Prochlorococcus* and *Synechococcus*: Implications for the ecological stoichiometry of the sea. *Limnology and Oceanography* **48**: 1721-1731.
- Bjornsen, P. K. 1988. Phytoplankton exudation of organic matter: Why do healthy cells do it? *Limnology and Oceanography* **33**: 151-154.
- Blackburn, W. J., and J. T. A. Proctor. 1983. Estimating photosynthetically active radiation from measured solar irradiance. *Solar Energy* **31**: 233-234.
- Blough, N. V., and R. Del Vecchio. 2002. Chromophoric DOM in the coastal environment, p. 509-546. *In* D. Hansell and C. A. Carlson [eds.], *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Academic Press.
- Bolaños, R. and others 2009. The XIOM: 20 years of a regional coastal observatory in the Spanish Catalan coast. *Journal of Marine Systems* **77**: 237-260.
- Bosc, E., A. Bricaud, and D. Antoine. 2004. Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. *Global Biogeochem. Cycles* **18**: GB1005.
- Boss, E., W. S. Pegau, J. R. V. Zaneveld, and A. H. Barnard. 2001. Spatial and temporal variability of absorption by dissolved material at a continental shelf. *J. Geophys. Res.* **106**: 9499-9507.

- Bricaud, A., A. Morel, and L. Prieur. 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography* **26**: 43-53.
- Brock, T. D. 1981. Calculating solar radiation for ecological studies. *Ecological Modelling* **14**: 1-19.
- Burdige, D. J., S. W. Kline, and W. Chen. 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry* **89**: 289-311.
- Bustillos-Guzmán, J., H. Claustre, and J. C. Marty. 1995. Specific phytoplankton signatures and their relationship to hydrographic conditions in the coastal northwestern Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series* **124**: 247-258.
- Butler, E. I., S. Knox, and M. I. Liddicoat. 1979. The relationship between inorganic and organic nutrients in sea water. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **59**: 239-250.
- Cacchione, D. A., and D. E. Drake. 1986. Nepheloid layers and internal waves over continental shelves and slopes. *Geo-Marine Letters* **6**: 147-152.
- Campbell, G. S. 1977. *An Introduction to Environmental Biophysics*. Springer-Verlag.
- Campbell, L., and D. Vaultot. 1993. Photosynthetic picoplankton community structure in the subtropical North Pacific Ocean near Hawaii (station ALOHA). *Deep-Sea Research Part I* **40**: 2043-2060.
- Carder, K. L., R. G. Steward, G. R. Harvey, and P. B. Ortner. 1989. Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnology and Oceanography* **34**: 68-81.
- Cebrián, J., C. M. Duarte, and J. Pascual. 1996. Marine climate on the Costa Brava (northwest Mediterranean) littoral. *Publicaciones Especiales Instituto Español de Oceanografía* **22**: 9-21.
- Cebrián, J., and I. Valiela. 1999. Seasonal patterns in phytoplankton biomass in coastal ecosystems. *Journal of Plankton Research* **21**: 429-444.
- Coble, P. G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* **51**: 325-346.
- . 2007. *Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color*, p. no-no. Wiley-vch Verlag.

- Copin-Montegut, C., and G. R. Copin-Montegut. 1983. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in marine particulate matter. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **30**: 31-46.
- Corin, N., P. Backlund, and M. Kulovaara. 1996. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters. *Chemosphere* **33**: 245-255.
- Cullen, J. J. 1982. The Deep Chlorophyll Maximum: comparing vertical profiles of chlorophyll a. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **39**: 791-803.
- Cullen, J. J., and M. R. Lewis. 1988. The kinetics of algal photoadaptation in the context of vertical mixing. *Journal of Plankton Research* **10**: 1039-1063.
- Charles, F., F. Lantoiné, S. Brugel, M.-J. Chrétiennot-Dinet, I. Quiroga, and B. Rivière. 2005. Seasonal survey of the phytoplankton biomass, composition and production in a littoral NW Mediterranean site, with special emphasis on the picoplanktonic contribution. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **65**: 199-212.
- Chassot, E. and others 2010. Global marine primary production constrains fisheries catches. *Ecology Letters* **13**: 495-505.
- Chen, R. F., and J. L. Bada. 1992. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. *Marine Chemistry* **37**: 191-221.
- Chisholm, S. W., R. J. Olson, E. R. Zettler, R. Goericke, J. B. Waterbury, and N. A. Welschmeyer. 1988. A novel free-living prochlorophyte abundant in the oceanic euphotic zone. *Nature* **334**: 340-343.
- D'alcalà , M. R. and others 2004. Seasonal patterns in plankton communities in a pluriannual time series at a coastal Mediterranean site (Gulf of Naples): an attempt to discern recurrences and trends. *Scientia Marina* **68 (Suppl. 1)**: 65-83.
- D'ovidio, F., S. De Monte, S. Alvain, Y. Dandonneau, and M. Lévy. 2010. Fluid dynamical niches of phytoplankton types. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**: 18366-18370.
- Dahlén, J., S. Bertilsson, and C. Pettersson. 1996. Effects of UV-A irradiation on dissolved organic matter in humic surface waters. *Environment International* **22**: 501-506.
- Davies-Colley, R. J. 1992. Yellow substance in coastal and marine waters round the South Island, New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* **26**: 311-322.

- Del Castillo, C. E., P. G. Coble, J. M. Morell, J. M. López, and J. E. Corredor. 1999. Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* **66**: 35-51.
- Del Vecchio, R., and N. V. Blough. 2004a. On the origin of the optical properties of humic substances. *Environmental Science & Technology* **38**: 3885-3891.
- . 2004b. Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight. *Marine Chemistry* **89**: 169-187.
- Delgado, M., M. Latasa, and M. Estrada. 1992. Variability in the size-fractionated distribution of the phytoplankton across the Catalan front of the north-west Mediterranean. *Journal of Plankton Research* **14**: 753-771.
- Diaz, F., P. Raimbault, and P. Conan. 2000. Small-scale study of primary productivity during spring in a Mediterranean coastal area (Gulf of Lions). *Continental Shelf Research* **20**: 975-996.
- Duarte, C. M., S. Agustí, H. Kennedy, and D. Vaqué. 1999. The Mediterranean climate as a template for Mediterranean marine ecosystems: the example of the northeast Spanish littoral. *Progress In Oceanography* **44**: 245-270.
- Durrieu De Madron, X. and others 2011. Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress In Oceanography* **91**: 97-166.
- Engelhaupt, E., T. S. Bianchi, R. G. Wetzel, and M. A. Tarr. 2003. Photochemical transformations and bacterial utilization of high-molecular-weight dissolved organic carbon in a southern Louisiana tidal stream (Bayou Trepagnier). *Biogeochemistry* **62**: 39-58.
- Estrada, M. 1980. Composición taxonómica del fitoplancton en una zona próxima a la desembocadura del río Besós (Barcelona), de octubre de 1978 a marzo de 1979. *Investigaciones Pesqueras* **44**: 275-289.
- . 1981. Biomasa fitoplanctónica y producción primaria en el Mediterráneo occidental, a principios de otoño. *Investigaciones Pesqueras* **45**: 211 - 230.
- . 1985a. Deep phytoplankton and chlorophyll maxima in the western Mediterranean. *NATO Conference Series I Ecology* **8**: 247-277.
- . 1985b. Primary production at the deep chlorophyll maximum in the Western Mediterranean. Gibbs, P. E. (Ed.). *Proceedings of the Nineteenth European*

- Marine Biology Symposium; Plymouth, Devon, England, Sept. 16-21, 1984. VIII.541p. Cambridge University Press: New York, N.Y., USA; Cambridge, England. Illus: 109-122.
- . 1996. Primary production in the northwestern Mediterranean. *Scientia Marina* **60**: 55-64.
- Estrada, M., and R. Margalef. 1988. Supply of nutrients to the Mediterranean photic zone along a persistent front. *Oceanologica Acta Spec. iss.* **9**: 133-142.
- Estrada, M., C. Marrase, M. Latasa, E. Berdalet, M. Delgado, and T. Riera. 1993. Variability of deep chlorophyll maximum characteristics in the Northwestern Mediterranean. *Marine Ecology-Progress Series* **92**: 289-300.
- Estrada, M., and J. Salat. 1989. Phytoplankton assemblages of deep and surface water layers in a Mediterranean frontal zone. *Scientia Marina* **53**: 203-214.
- Estrada, M., R. A. Varela, J. Salat, A. Cruzado, and E. Arias. 1999. Spatio-temporal variability of the winter phytoplankton distribution across the Catalan and North Balearic fronts (NW Mediterranean). *Journal of Plankton Research* **21**: 1-20.
- Estrada, M., F. Vives, M. Alcaraz, and R. Margalef. 1985. Life and productivity of the open sea. Key environments. Western Mediterranean.: 148-197.
- Falkowski, P. G., and J. A. Raven. 1997. *Aquatic Photosynthesis*. Blackwell, Oxford. 375pp.
- Fehling, J., K. Davidson, C. Bolch, and P. Tett. 2006. Seasonality of *Pseudo-nitzschia* spp. (Bacillariophyceae) in western Scottish waters. *Marine Ecology Progress Series* **323**: 91-105.
- Fernandez, E., and A. Bode. 1993. Seasonal patterns of dark carbon incorporated by natural phytoplankton assemblages in the Central Cantabrian Sea (Bay of Biscay). *Marine Ecology* **14**: 175-183.
- Ferrari, G. M. 2000. The relationship between chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the European Atlantic coastal area and in the West Mediterranean Sea (Gulf of Lions). *Marine Chemistry* **70**: 339-357.

- Field, C. B., M. J. Behrenfeld, J. T. Randerson, and P. Falkowski. 1998. Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science* **281**: 237-240.
- Flo, E., E. Garcés, M. Manzanera, and J. Camp. 2011. Coastal inshore waters in the NW Mediterranean: Physicochemical and biological characterization and management implications. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **93**: 279-289.
- Flos, J., M. A. Rodríguez-Arias, S. Pueyo, and N. Méndez. 1997. Tracking marine pollution in Barcelona Coastal Waters. *In* E. Özhan [ed.], *Proceedings of the Third International Conference on the Mediterranean Coastal Environment, MEDCOAST 97*.
- Fogg, G. E. 1983. The ecological significance of extracellular products of phytoplankton photosynthesis. *Botanica Marina* **26**: 3-14.
- . 1986. Picoplankton. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* **228**: 1-30.
- Garcia, E., and A. Castelló. 2006. El vaixell oceanogràfic Garcia del Cid., p. 52-58. Drassana. *Revista del Museu Marítim*.
- Gasol, J. M., and P. A. Del Giorgio. 2000. Using flow cytometry for counting natural planktonic bacteria and understanding the structure of planktonic bacterial communities. *Scientia Marina* **64**: 197-224.
- Gómez, C., and J. Túnica. 1996. El nuevo emisario submarino de la planta depuradora del Besós. *Ingeniería del Agua* **3**: 55-70.
- Gomez, F., and G. Gorsky. 2003. Annual microplankton cycles in Villefranche Bay, Ligurian Sea, NW Mediterranean. *J. Plankton Res.* **25**: 323-339.
- González, N., J. P. Gattuso, and J. J. Middelburg. 2008. Oxygen production and carbon fixation in oligotrophic coastal bays and the relationship with gross and net primary production. *Aquatic Microbial Ecology* **52**: 119-130.
- Grasshoff, K., K. Kremling, and M. Ehrhardt. 1999. *Methods of seawater analysis*. Weinheim, Verlag Chemie.
- Green, J. C., P. A. Course, and G. A. Tarran. 1996. The life-cycle of *Emiliania huxleyi*: A brief review and a study of relative ploidy levels analysed by flow cytometry. *Journal of Marine Systems* **9**: 33-44.

- Green, S. A., and N. V. Blough. 1994. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnology and Oceanography* **39**: 1903-1916.
- Guadayol, Ò. and others 2009. Episodic meteorological and nutrient-load events as drivers of coastal planktonic ecosystem dynamics: a time-series analysis. *Marine Ecology Progress Series* **381**: 139-155.
- Guallar, C. 2007. Oceanografia descriptiva costanera: Els màxims de clorofil·la a en capes d'aigua properes al fons. Diploma d'Estudis Avançats. Universitat de Barcelona.
- Halpern, B. S. and others 2008. A global map of human impact on marine ecosystems. *Science* **319**: 948-952.
- Han, B.-P., M. Virtanen, J. Koponen, and M. Straskraba. 2000. Effect of photoinhibition on algal photosynthesis: a dynamic model. *Journal of Plankton Research* **22**: 865-885.
- Harris, G. P., F. B. Griffiths, and D. P. Thomas. 1989. Light and dark uptake and loss of C-14: Methodological problems with productivity measurements in oceanic waters. *Hydrobiologia* **173**: 95-105.
- Helms, J. R., A. Stubbins, J. D. Ritchie, E. C. Minor, D. J. Kieber, and K. Mopper. 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* **53**: 955-969.
- Herrera, J., and R. Margalef. 1963. Hidrografía y fitoplancton de la costa comprendida entre Castellón y la desembocadura del Ebro, de julio de 1960 a junio de 1961. *Investigaciones Pesqueras* **24**: 33-112.
- Hodges, B. A., and D. L. Rudnick. 2004. Simple models of steady deep maxima in chlorophyll and biomass. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **51**: 999-1015.
- Hong, H. S., J. Y. Wu, S. L. Shang, and C. M. Hu. 2005. Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China. *Marine Chemistry* **97**: 78-89.
- Huisman, J., M. Arrayas, U. Ebert, and B. Sommeijer. 2002. How do sinking phytoplankton species manage to persist? *The American Naturalist* **159**: 245-254.
- Huisman, J., and B. Sommeijer. 2002. Maximal sustainable sinking velocity of phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series* **244**: 39-48.

- Hulatt, C. J., D. N. Thomas, D. G. Bowers, L. Norman, and C. Zhang. 2009. Exudation and decomposition of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) from some temperate macroalgae. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **84**: 147-153.
- Huot, Y., M. Babin, F. Bruyant, C. Grob, M. S. Twardowski, and H. Claustre. 2007. Relationship between photosynthetic parameters and different proxies of phytoplankton biomass in the subtropical ocean. *Biogeosciences* **4**: 853-868.
- Idescat. 2010. Institut d'Estadística de Catalunya.
- Jackson, G. A. 1988. Implications of high dissolved organic matter concentrations for oceanic properties and processes. *Oceanography* **1**: 28-33.
- Jackson, G. A., and P. M. Williams. 1985. Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **32**: 223-235.
- Jeffrey, S. W., H. S. Mactavish, W. C. Dunlap, M. Vesik, and K. Groenewoud. 1999. Occurrence of UVA- and UVB-absorbing compounds in 152 species (206 strains) of marine microalgae. *Marine Ecology Progress Series* **189**: 35-51.
- Jové, E. P. 2006. L'oceanografia a Espanya. *Ressenya històrica*, p. 36-40. Drassana: Revista del Museu Marítim.
- Karentz, D. 2001. Chemical defenses of marine organisms against solar radiation exposure, p. 481-520. *Marine Chemical Ecology*. Marine Science. CRC Press.
- Karentz, D., F. S. Mceuen, M. C. Land, and W. C. Dunlap. 1991. Survey of mycosporine-like amino acid compounds in Antarctic marine organisms: Potential protection from ultraviolet exposure. *Marine Biology* **108**: 157-166.
- Karl, D. M. 2007. Microbial oceanography: paradigms, processes and promise. *Nat Rev Micro* **5**: 759-769.
- Karl, D. M., and K. M. Björkman. 2002. Dynamics of DOP, p. 250-366. *In* D. A. Hansell and C. A. Carlson [eds.], *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press.
- Karl, D. M., D. V. Hebel, K. Björkman, and R. M. Letelier. 1998. The role of dissolved organic matter release in the productivity of the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography* **43**: 1270-1286.

- Kiorboe, T., J. H. S. Blaxter, and A. J. Southward. 1993. Turbulence, phytoplankton cell size, and the structure of pelagic food webs, p. 1-72. *Advances in Marine Biology*. Academic Press.
- Kiorboe, T. and others 1996. Sedimentation of phytoplankton during a diatom bloom: Rates and mechanisms. *Journal of Marine Research* **54**: 1123-1148.
- Kirk, J. T. O. [ed.]. 1994. *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems.*, 2nd. Edition ed. Cambridge University Press.
- Kitidis, V., A. P. Stubbins, G. Uher, R. C. U. Goddard, C. S. Law, and E. M. S. Woodward. 2006. Variability of chromophoric organic matter in surface waters of the Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* **53**: 1666-1684.
- Klausmeier, C. A., E. Litchman, T. Daufresne, and S. A. Levin. 2004. Optimal nitrogen-to-phosphorus stoichiometry of phytoplankton. *Nature* **429**: 171-174.
- Kowalczyk, P., J. Ston-Egiert, W. J. Cooper, R. F. Whitehead, and M. J. Durako. 2005. Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Baltic Sea by excitation emission matrix fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* **96**: 273-292.
- Kudela, R. M. 2010. Does horizontal mixing explain phytoplankton dynamics? *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**: 18235-18236.
- Lancelot, C. 1983. Factors affecting phytoplankton extracellular release in the Southern Bight of the North Sea. *Marine Ecology-Progress Series* **12**: 115-121.
- Latasa, M. and others 2010. Preferences of phytoplankton groups for waters of different trophic status in the northwestern Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series* **407**: 27-42.
- Legendre, L., S. Demers, C. M. Yentsch, and C. S. Yentsch. 1983. The C-14 method: Patterns of dark CO₂ fixation and DCMU correction to replace the dark bottle. *Limnology and Oceanography* **28**: 996-1003.
- Legendre, L., and F. Rassoulzadegan. 1995. Plankton and nutrient dynamics in marine waters. *Ophelia* **41**: 153-172.
- Legendre, P., and L. Legendre. 1998. *Numerical Ecology*. 853 pp.

- Lekunberri, I. and others 2010. Effects of a dust deposition event on coastal marine microbial abundance and activity, bacterial community structure and ecosystem function. *Journal of Plankton Research* **32**: 381-396.
- Leps, J., and P. Smilauer. 2003. *Multivariate analysis of ecological data using CANOCO*, p. 284. Cambridge University Press.
- Lewis, M. R., E. P. W. Horne, J. J. Cullen, N. S. Oakey, and T. Platt. 1984. Turbulent motions may control phytoplankton photosynthesis in the upper ocean. *Nature* **311**: 49-50.
- Li, W. K. W., and P. M. Dickie. 1991. Light and dark C-14 uptake in dimly-lit oligotrophic waters: relation to bacterial activity. *Journal of Plankton Research* **13**: S29-S44.
- Li, W. K. W., B. D. Irwin, and P. M. Dickie. 1993. Dark fixation of ¹⁴C: Variations related to biomass and productivity of phytoplankton and bacteria. *Limnology and Oceanography* **38**: 483-494.
- Liquete, C. and others 2007. Long-term development and current status of the Barcelona continental shelf: A source-to-sink approach. *Continental Shelf Research* **27**: 1779-1800.
- Litchman, E., C. A. Klausmeier, O. M. Schofield, and P. G. Falkowski. 2007. The role of functional traits and trade-offs in structuring phytoplankton communities: scaling from cellular to ecosystem level. *Ecology Letters* **10**: 1170-1181.
- Lopez-Sandoval, D. C., A. Fernandez, and E. Maranon. 2011. Dissolved and particulate primary production along a longitudinal gradient in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences* **8**: 815-825.
- Lorenzen, C. J. 1963. Diurnal variation in photosynthetic activity of natural phytoplankton populations. *Limnology and Oceanography* **8**: 56-62.
- Lotze, H. K. and others 2006. Depletion, degradation, and recovery potential of estuaries and coastal seas. *Science* **312**: 1806-1809.
- Lucea, A., C. M. Duarte, S. Agustí, and H. Kennedy. 2005. Nutrient dynamics and ecosystem metabolism in the Bay of Blanes (NW Mediterranean). *Biogeochemistry* **73**: 303-323.
- Lucea, A., C. M. Duarte, S. Agustí, and M. Sondergaard. 2003. Nutrient (N, P and Si) and carbon partitioning in the stratified NW Mediterranean. *Journal of Sea Research* **49**: 157-170.

- Ludwig, W., E. Dumont, M. Meybeck, and S. Heussner. 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress In Oceanography* **80**: 199-217.
- Magazzù, G., and F. Decembrini. 1995. Primary production, biomass and abundance of phototrophic picoplankton in the Mediterranean Sea: a review. *Aquatic Microbial Ecology* **9**: 97-104.
- Magazzù, G., S. Panella, and F. Decembrini. 1996. Seasonal variability of fractionated phytoplankton, biomass and primary production in the Straits of Magellan. *Journal of Marine Systems* **9**: 249-267.
- Malone, T. C. 1980. Algal size, p. 433-463. *In* I. Morris [ed.], *The Physiological Ecology of Phytoplankton*. Blackwell Scientific Publications.
- Mann, K. H. 2000. *Ecology of coastal waters. With implications for management*. Blackwell Science, Inc.
- Marañón, E., P. Cermeño, E. Fernández, J. Rodríguez, and L. Zabala. 2004. Significance and mechanisms of photosynthetic production of dissolved organic carbon in a coastal eutrophic ecosystem. *Limnology and Oceanography* **49**: 1652-1666.
- Marañón, E., P. Cermeño, and V. Pérez. 2005. Continuity in the photosynthetic production of dissolved organic carbon from eutrophic to oligotrophic waters. *Marine Ecology Progress Series* **299**: 7-17.
- Marañón, E. and others 2001. Patterns of phytoplankton size structure and productivity in contrasting open-ocean environments. *Marine Ecology Progress Series* **216**: 43-56.
- Margalef, R. 1956. Información y diversidad específica en las comunidades de organismos. *Investigaciones Pesqueras* **III**: 99-106.
- . 1957. La teoría de la información en ecología. *Memorias de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona* **XXXII**: Barcelona.
- . 1958. Temporal succession and spatial heterogeneity in natural phytoplankton. *Perspectives in marine Biology*. Univ. California Press.
- . 1961. Distribución ecológica y geográfica de las especies del Fitoplancton marino. *Investigaciones Pesqueras* **19**: 81-101.

-
- . 1964. Fitoplancton de las costas de Blanes (provincia de Gerona, Mediterráneo Occidental), de julio de 1959 a junio de 1963. *Investigaciones Pesqueras* **26**: 131-164.
- . 1965. Distribución ecológica de las especies de fitoplancton marino en un área del Mediterráneo occidental. *Investigaciones Pesqueras* **28**: 117-131.
- . 1968. Fluctuaciones de varios años de período medio en la producción de fitoplancton en el Mediterráneo Occidental. *Collectanea Botanica* **7**: 727-747.
- . 1969. Composición específica del fitoplancton de la costa catalano-levantina (Mediterráneo occidental) en 1962-1967. *Investigaciones Pesqueras* **33**: 345-380.
- . 1971. Una campaña oceanográfica del "Cornide de Saavedra" en la región de afloramiento del noroeste africano. *Investigaciones Pesqueras* **35**: 1-39.
- . 1978. Life-forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment. *Oceanologica Acta* **1**: 493-509.
- . 1984. Simple facts about life and the environment not to forget in preparing schoolbooks for our grandchildren, p. 299-320. *In* J. H. Cooley and F. B. Golley [eds.], *Trends in ecological research for the 1980s*. NATO Conference Series I. Plenum Press.
- . 1985. Environmental control of the mesoscale distribution of primary producers and its bearing to primary production in the Western Mediterranean, p. 213-229. *In* K. V. Moraitou-Apostolopoulou M [ed.], *Mediterranean marine ecosystems*. Plenum Press.
- . 1998a. Elements limitants, explotabilitat i diversitat. Homenatge a Bolòs i al Fòsfor. *Acta Botanica Barcinonensia* **45**: 633-643.
- . 1998b. *Our Biosphere. Excellence in ecology*. Ecology Institute.
- Margalef, R., and A. Ballester. 1967. Fitoplancton y producción primaria de la costa catalana. De junio de 1965 a junio de 1966. *Investigaciones Pesqueras* **31**: 165-182.
- Margalef, R., and D. Blasco. 1970. Influencia del puerto de Barcelona sobre el fitoplancton de las áreas vecinas. *Investigaciones Pesqueras* **34**: 575-580.

- Margalef, R., and J. Castellví. 1967. Fitoplancton y producción primaria de la costa catalana. De julio de 1966 a julio de 1967. *Investigaciones Pesqueras* **31**: 491-502.
- Margalef, R., and M. Estrada. 1987. Synoptic distribution of summer microplankton across the principal front in the Western Mediterranean. *Investigaciones Pesqueras* **51**: 121-140.
- Margalef, R., M. Estrada, and D. Blasco. 1979. Functional morphology of organisms involved in red tides, as adapted to decaying turbulence, p. 89-94. *In* D. Taylor and H. H. Seliger [eds.], *Toxic Dinoflagellate Blooms*. Elsevier.
- Margalef, R., and J. Herrera. 1966. La producción primaria en las aguas del puerto de Barcelona. *Investigaciones Pesqueras* **30**: 45-48.
- Margalef, R., and E. Morales. 1960. Fitoplancton de las costas de Blanes (Gerona), de julio de 1956 a junio de 1959. *Investigaciones Pesqueras* **XVI**: 3-31.
- Markager, S. 1998. Dark uptake of inorganic C-14 in oligotrophic oceanic waters. *Journal of Plankton Research* **20**: 1813-1836.
- Markaki, Z., M. D. Lojçe-Pilot, K. Violaki, L. Benyahya, and N. Mihalopoulos. 2010. Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. *Marine Chemistry* **120**: 187-194.
- Marra, J. 1978. Effect of short-term variations in light intensity on photosynthesis of a marine phytoplankter: A laboratory simulation study. *Marine Biology* **46**: 191-202.
- Marty, J.-C., and J. Chiavérini. 2002. Seasonal and interannual variations in phytoplankton production at DYFAMED time-series station, northwestern Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**: 2017-2030.
- Marty, J.-C., J. Chiavérini, M.-D. Pizay, and B. Avril. 2002. Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**: 1965-1985.
- Marty, J.-C., N. Garcia, and P. Raimbault. 2008. Phytoplankton dynamics and primary production under late summer conditions in the NW

- Mediterranean Sea. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers **55**: 1131-1149.
- Masó, M., and G. Peps. 1988. Datos oceanográficos básicos de las campañas FRONTS-3-85, FRONTS-6-85, PEP 86, FRONTS-11-86 y PEP 87 en el mar Catalán. Datos Informativos **24**: 1-83.
- Mccave, I. N., and I. R. Hall. 2002. Turbidity of waters over the Northwest Iberian continental margin. Progress In Oceanography **52**: 299-313.
- Meteocat. 2012. Dades meteorològiques facilitades pel Servei Meteorològic de Catalunya pel període 2007 - 2010.
- Michael, H. A., A. E. Mulligan, and C. F. Harvey. 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. Nature **436**: 1145-1148.
- Miller, C. B. 2005. Biological oceanography. Blackwell Publishing.
- Mopper, K., and D. J. Kieber. 2002. Photochemistry and the cycling of carbon, sulfur, nitrogen and phosphorous, p. 455-507. *In* D. A. Hansen and C. A. Carlson [eds.], Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press.
- Morales, E. 1956. Fitoplancton de Blanes desde agosto de 1951 hasta julio de 1952. Investigaciones Pesqueras **IV**: 47-48.
- Moran, M. A., W. M. Sheldon, and R. G. Zepp. 2000. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. Limnology and Oceanography **45**: 1254-1264.
- Morán, X. A. G., and M. Estrada. 2001. Short-term variability of photosynthetic parameters and particulate and dissolved primary production in the Alboran Sea (SW Mediterranean). Marine Ecology-Progress Series **212**: 53-67.
- . 2005. Winter pelagic photosynthesis in the NW Mediterranean. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers **52**: 1806-1822.
- Morán, X. A. G., M. Estrada, J. M. Gasol, and C. Pedrós-Alió. 2002. Dissolved Primary Production and the Strength of Phytoplankton– Bacterioplankton Coupling in Contrasting Marine Regions. Microbial Ecology **44**: 217-223.

- Morán, X. A. G., J. M. Gasol, L. Arin, and M. Estrada. 1999. A comparison between glass fiber and membrane filters for the estimation of phytoplankton POC and DOC production. *Marine Ecology Progress Series* **187**: 31-41.
- Morel, A., and J.-M. André. 1991. Pigment distribution and primary production in the Western Mediterranean as derived and modeled from coastal zone color scanner observations. *J. Geophys. Res.* **96**: 12685-12698.
- Moum, J. N. 1996. Efficiency of mixing in the main thermocline. *J. Geophys. Res.* **101**: 12057-12069.
- Moutin, T., and P. Raimbault. 2002. Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise). *Journal of Marine Systems* **33-34**: 273-288.
- Mura, M. P., S. Agusti, J. Cebrian, and M. P. Satta. 1996. Seasonal variability of phytoplankton biomass and community composition in Blanes Bay (1992-1994). *Publicaciones Especiales Instituto Español de Oceanografía* **22**: 23-29.
- Murtugudde, R., J. Beauchamp, C. R. McClain, M. Lewis, and A. J. Busalacchi. 2002. Effects of penetrative radiation on the upper tropical ocean circulation. *Journal of Climate* **15**: 470-486.
- Myklestad, S. 1977. Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms. II. Influence of the ratio in the growth medium on the assimilation ratio, growth rate, and production of cellular and extracellular carbohydrates by *Chaetoceros affinis* var. *willei* (Gran) Hustedt and *Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **29**: 161-179.
- Nelson, N. B., and D. A. Siegel. 2002. Chromophoric DOM in the Open Ocean, p. 547-578. *In* D. A. Hansell and C. A. Carlson [eds.], *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press.
- Nelson, N. B., D. A. Siegel, C. A. Carlson, C. Swan, W. M. Smethie Jr, and S. Khatiwala. 2007. Hydrography of chromophoric dissolved organic matter in the North Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **54**: 710-731.
- Nelson, N. B., D. A. Siegel, C. A. Carlson, and C. M. Swan. 2010. Tracing global biogeochemical cycles and meridional overturning circulation using chromophoric dissolved organic matter. *Geophys. Res. Lett.* **37**: L03610.

- Nelson, N. B., D. A. Siegel, and A. F. Michaels. 1998. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* **45**: 931-957.
- Nival, P., B. Coste, G. Jacques, H.-J. Minas, M. Minas, and G. Slawyk. Nouvelles observations sur la distribution des biomasses et productions phytoplanctoniques en Méditerranée nord-occidentale. Campagne "Mediprod II" du Jean-Charcot. *Rapp. Proc. verb. Réun. Comm. int. Explor. scient. Mer Médit.*
- O'Brien, K. R., M. A. Burford, and J. D. Brookes. 2009. Effects of light history on primary productivity in a phytoplankton community dominated by the toxic cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Freshwater Biology* **54**: 272-282.
- Obernosterer, I., and G. J. Herndl. 1995. Phytoplankton extracellular release and bacterial growth: dependence on the inorganic N:P ratio. *Marine Ecology-Progress Series* **116**: 247-257.
- Osborn, T. R. 1980. Estimates of the local rate of vertical diffusion from dissipation measurements. *Journal of Physical Oceanography* **10**: 83-89.
- Palanques, A., and J. I. Diaz. 1994. Anthropogenic heavy metal pollution in the sediments of the Barcelona continental shelf (Northwestern Mediterranean). *Marine Environmental Research* **38**: 17-31.
- Palau, M. 1996. Variación temporal y espacial a pequeña escala del fitoplancton marino. Ph.D. Thesis. Universitat de Barcelona.
- Palenik, B. and others 2003. The genome of a motile marine *Synechococcus*. *Nature* **424**: 1037-1042.
- Pascual, J., and J. Flos. 1984. Meteorologia i Oceanografia. *In* O. a. G. Ros [ed.], *Els sistemes naturals de les illes Medes*. Institut d'Estudis Catalans.
- Pauly, D. and others 2002. Towards sustainability in world fisheries. *Nature* **418**: 689-695.
- Pedrós-Alió, C., J.-I. Calderón-Paz, N. Guixa-Boixereu, M. Estrada, and J. M. Gasol. 1999. Bacterioplankton and phytoplankton biomass and production during summer stratification in the northwestern Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **46**: 985-1019.
- Peps, G. 1986. Datos oceanográficos básicos de las campañas PEP-82, PEP-83 y PEP-84 en el mar Catalán. *Datos Informativos* **19**: 1-52.

- Platt, T., C. L. Gallegos, and W. G. Harrison. 1980. Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton. *Journal of Marine Research* **38**: 15.
- Platt, T., S. Sathyendranath, O. Ulloa, W. G. Harrison, N. Hoepffner, and J. Goes. 1992. Nutrient control of phytoplankton photosynthesis in the Western North Atlantic. *Nature* **356**: 229-231.
- Pomeroy, L. R., P. J. I. Williams, F. Azam, and J. E. Hobbie. 2007. The Microbial Loop. *Oceanography* **20**: 28-33.
- Prakash, A., R. W. Sheldon, and W. H. Sutcliffe. 1991. Geographic variation of oceanic C-14 dark uptake. *Limnology and Oceanography* **36**: 30-39.
- Puig, P., and A. Palanques. 1998. Nepheloid structure and hydrographic control on the Barcelona continental margin, Northwestern Mediterranean. *Marine Geology* **149**: 39-54.
- Puig, P., A. Palanques, J. Guillén, and E. García-Ladona. 2000. Deep slope currents and suspended particle fluxes in and around the Foix submarine canyon (NW Mediterranean). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **47**: 343-366.
- Pujo-Pay, M. and others 2011. Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences* **8**: 883-899.
- Quigg, A. and others 2003. The evolutionary inheritance of elemental stoichiometry in marine phytoplankton. *Nature* **425**: 291-294.
- Raimbault, P., M. Rodier, and I. Taupier-Letage. 1988. Size fraction of phytoplankton in the Ligurian sea and the Algerian basin Mediterranean sea size distribution versus total concentration. *Marine Microbial Food Webs* **3**: 1-8.
- Raven, J. A. 1986. Physiological consequences of extremely small size for autotrophic organisms in the sea. *Canadian Bulletin of Fisheries and Aquatic Sciences*: 1-70.
- Redfield, A. C. 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist* **46**: 205-221.
- Reus, P. O. [ed.]. 2006. La recerca marina a les Illes Balears. Els orígens de l'oceanografia espanyola.

- Riera, T., and D. Blasco. 1967. Plancton superficial del mar de Balears en julio de 1966. *Investigaciones Pesqueras* **31**: 463-484.
- Rocap, G., D. L. Distel, J. B. Waterbury, and S. W. Chisholm. 2002. Resolution of *Prochlorococcus* and *Synechococcus* ecotypes by using 16S-23S ribosomal DNA internal transcribed spacer sequences. *Applied and Environmental Microbiology* **68**: 1180-1191.
- Rochelle-Newall, E. J., and T. R. Fisher. 2002. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton. *Marine Chemistry* **77**: 7-21.
- Rodríguez, J. and others 1998. Patterns in the size structure of the phytoplankton community in the deep fluorescence maximum of the Alboran Sea (southwestern mediterranean). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **45**: 1577-1593.
- Roemmich, D., and J. Mcgowan. 1995. Climatic warming and the decline of zooplankton in the California current. *Science* **267**: 1324-1326.
- Romera-Castillo, C. 2011. Optical properties of the dissolved organic matter as tracers of microbiological and geochemical processes in marine ecosystems. Ph.D. Thesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Romera-Castillo, C., H. Sarmiento, X. A. Alvarez-Salgado, J. M. Gasol, and C. Marrase. 2010. Production of chromophoric dissolved organic matter by marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography* **55**: 446-454.
- Romero, E. 2010. Sources of plankton variability in an urbanized coastal ecosystem. Ph.D Thesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Ross, O. N., and J. Sharples. 2007. Phytoplankton motility and the competition for nutrients in the thermocline. *Marine Ecology Progress Series* **347**: 21-38.
- Sabine, C. L. and others 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* **305**: 367-371.
- Salat, J. 2006. El Centre Mediterrani d'Investigacions Marines i Ambientals (CMIMA), p. 41-51. Drassana. *Revista del Museu Marítim*.
- Salat, J., J. Font, and A. Cruzado. 1978. Datos oceanográficos frente a Barcelona (1975-1976). *Datos Informativos del Instituto de Investigaciones Pesqueras* **5**: 1-73.

- Salat, J. and others 2002. Seasonal changes of water mass structure and shelf slope exchanges at the Ebro Shelf (NW Mediterranean). *Continental Shelf Research* **22**: 327-348.
- Scanlan, D. J. 2003. Physiological diversity and niche adaptation in marine *Synechococcus*, p. 1-64. *Advances in Microbial Physiology*. Academic Press.
- Sharples, J. and others 2001. Phytoplankton distribution and survival in the thermocline. *Limnology and Oceanography* **46**: 486-496.
- Shick, J. M., and W. C. Dunlap. 2002. Mycosporine-like amino acids and related gadusols: Biosynthesis, accumulation, and UV-protective functions in aquatic organisms. *Annual Review of Physiology* **64**: 223-262.
- Siokou-Frangou, I. and others 2010. Plankton in the open Mediterranean Sea: a review. *Biogeosciences* **7**: 1543-1586.
- Slawyk, G. 1971. Sur l'utilisation de l'isotope ^{15}N pour la mesure de l'assimilation de l'azote nitrique et ammoniacal par le phytoplancton marin. Ph.D. Thesis. Université Aix-Marseille.
- Slomp, C. P., and P. Van Cappellen. 2004. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. *Journal of Hydrology* **295**: 64-86.
- Smayda, T. J. 1970. The suspension and sinking of phytoplankton in the sea. *Oceanography and Marine Biology Annual Review* **8**: 353-414.
- Smayda, T. J., and C. S. Reynolds. 2001. Community assembly in marine phytoplankton: Application of recent models to harmful dinoflagellate blooms. *Journal of Plankton Research* **23**: 447-461.
- Smetacek, V. 1980. Annual cycle of sedimentation in relation to plankton ecology in Western Kiel Bight. *Ophelia* **1**: 65-76.
- Sournia, A. 1973. La production primaire planctonique en Méditerranée. Essai de mise à jour.
- Stedmon, C. A., and S. Markager. 2001. The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter. *Limnology and Oceanography* **46**: 2087-2093.

- . 2003. Behaviour of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **57**: 973-979.
- Steele, J. H. 1974. *The structure of marine ecosystems*. Harvard University Press, Cambridge.
- Steemann-Nielsen, E. 1952. The use of radio-active carbon (^{14}C) for measuring organic production in the sea. *Journal du Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer*. **18**: 117-140.
- Steinberg, D. K., N. B. Nelson, C. A. Carlson, and A. Prusak. 2004. Production of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the open ocean by zooplankton and the colonial cyanobacterium *Trichodesmium* spp. *Marine Ecology Progress Series* **267**: 45-56.
- Sterner, R. W. and others 2008. Scale-dependent carbon : nitrogen : phosphorus seston stoichiometry in marine and freshwaters. *Limnology and Oceanography* **53**: 1169-1180.
- Stockner, J. G. 1988. Phototrophic picoplankton - an overview from marine and fresh-water ecosystems. *Limnology and Oceanography* **33**: 765-775.
- Teira, E., M. J. Pazo, P. Serret, and E. Fernandez. 2001. Dissolved organic carbon production by microbial populations in the Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography* **46**: 1370-1377.
- Thingstad, T. F., and E. Sakshaug. 1990. Control of phytoplankton growth in nutrient recycling ecosystems theory and terminology. *Marine Ecology Progress Series* **63**: 261-272.
- Toledo, G., B. Palenik, and B. Brahamsha. 1999. Swimming marine *Synechococcus* strains with widely different photosynthetic pigment ratios form a monophyletic group. *Applied and Environmental Microbiology* **65**: 5247-5251.
- Tolomio, C., E. Moschin, I. Moro, and C. Andreoli. 1999. Phytoplankton de la lagune de Venise. I. Bassins nord et sud (avril 1988-mars 1989). *Anglais* **49**: 33-44.
- Unesco. 1981. *The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980*. UNESCO technical papers in marine science **36,25pp**.
- Utermöhl, H. 1958. Zur Vervollkommnung der quantitativen phytoplankton-methodik. *Mitt. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol.* **9**: 1-38.

- Vähätalo, A. V., and R. G. Wetzel. 2004. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures. *Marine Chemistry* **89**: 313-326.
- Varela, R. A., A. Cruzado, and J. Tintoré. 1994. A simulation analysis of various biological and physical factors influencing the deep-chlorophyll maximum structure in oligotrophic areas. *Journal of Marine Systems* **5**: 143-157.
- Venrick, E. L., J. A. McGowan, and A. W. Mantyla. 1973. Deep maxima of photosynthetic chlorophyll in the Pacific Ocean. *Fishery Bulletin* **71**: 41-52.
- Vidal, M., C. M. Duarte, and S. Agusti. 1999. Dissolved organic nitrogen and phosphorus pools and fluxes in the central Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography* **44**: 106-115.
- Vodacek, A., N. V. Blough, M. D. Degrandpre, E. T. Peltzer, and R. K. Nelson. 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnology and Oceanography* **42**: 674-686.
- Walsh, J. J. and others 2003. Phytoplankton response to intrusions of slope water on the West Florida Shelf: Models and observations. *J. Geophys. Res.* **108**: 3190.
- Waterbury, J. B., J. M. Willey, D. G. Franks, F. W. Valois, and S. W. Watson. 1985. A cyanobacterium capable of swimming motility. *Science* **230**: 74-76.
- Web_of_Knowledge. 2012. <http://www.accesowok.fecyt.es/>.
- Webb, W. L., M. Newton, and D. Starr. 1974. Carbon dioxide exchange of *Alnus rubra*: a mathematical model. *Oecologia* **17**: 281-291.
- Wells, M. L. 2004. The colloidal size spectrum of CDOM in the coastal region of the Mississippi Plume using flow field-flow fractionation. *Marine Chemistry* **89**: 89-102.
- Williams, P. J. L. B. 1990. The importance of losses during microbial growth: commentary on the physiology, measurement and ecology of the release of dissolved organic material. *Marine Microbial Food Webs* **4**: 175-206.
- Wood, A. M., and L. M. Van Valen. 1990. Paradox lost? On the release of energy-rich compounds by phytoplankton. *Marine Microbial Food Webs* **4**: 103-116.

-
- Worm, B. and others 2006. Impacts of biodiversity loss on ocean ecosystem services. *Science* **314**: 787-790.
- Wrigley, T., J. Chambers, and A. McComb. 1988. Nutrient and gilvin levels in waters of coastal-plain wetlands in an agricultural area of Western Australia. *Journal of Marine and Freshwater Research* **39**: 685-694.
- Yentsch, C. S., and D. W. Menzel. 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **10**: 221-231.
- Zafiriou, O. C., S. S. Andrews, and W. Wang. 2003. Concordant estimates of oceanic carbon monoxide source and sink processes in the Pacific yield a balanced global "blue-water" CO budget. *Global Biogeochem. Cycles* **17**: 1015.
- Zhao, J. and others 2009. The variations in optical properties of CDOM throughout an algal bloom event. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **82**: 225-232.
- Zika, R. G. 1981. Marine organic photochemistry, p. 299-325. *In* E. K. Duursma and R. Dawson [eds.], *Marine organic chemistry*. Elsevier.
- Zingone, A., R. Casotti, M. R. D'alcalà, M. Scardi, and D. Marino. 1995. "St Martin's Summer": the case of an autumn phytoplankton bloom in the Gulf of Naples (Mediterranean Sea). *Journal of Plankton Research* **17**: 575-593.

Annex I

Correcció del blanc en les mesures de
producció primària

Resum.

Una de les mesures més utilitzades com a correcció del blanc en la producció primària amb la tècnica del carboni radioactiu (^{14}C) és la fixació de la botelleta fosca. Però encara no està clar que aquesta sigui la millor opció. En aquest apartat s'ha estudiat quina és la millor solució pels experiments de Producció-Irradiància realitzats en aquest estudi. S'ha analitzat el resultat de les botelletes fosques (Bfs), que s'han incubat a la foscor; de les botelletes amb formaldehid (Bfr), fixades amb formaldehid prèviament a la incubació; i de les botelletes fotoinhíbides (Bfi), que se sospita que han estat totalment fotoinhíbides durant la incubació.

Els resultats han mostrat que les Bfs presentaven una quantitat de carboni fixat, que sembla ser el resultat de productes fotosintètics recentment sintetitzats, i no s'han utilitzat com a correcció del blanc de la mesura. En el seu lloc s'ha utilitzat la fixació de les Bfr, que representa la fixació abiòtica del carboni. La Bfs s'ha utilitzat per definir el paràmetre de fixació a les fosques (Ff^B) en el model dels experiments de Producció-Irradiància.

I.1. Introducció.

La metodologia de la mesura de la producció primària a partir de l'isòtop radioactiu del carboni (^{14}C , Steemann-Nielsen 1952) ha estat àmpliament utilitzada en tots els ecosistemes aquàtics. Però hi ha alguns problemes associats al seu ús. Un d'aquests problemes és la interpretació del significat de la botelleta fosca. Hi ha estudis que estan a favor de restar els valors de la botelleta fosca com a correcció del blanc (Banse 1993; Markager 1998); altres, en canvi, estan en contra ja que comenten que en general impliquen una subestimació de la producció primària real (Fernandez and Bode 1993; Legendre et al. 1983); i finalment hi ha autors que no arriben a cap conclusió definitiva i donen algunes recomanacions (Harris et al. 1989; Li and Dickie 1991; Prakash et al. 1991).

En aquest treball s'ha intentat resoldre aquest problema analitzant el resultat de les botelletes fosques (Bfs), les botelletes amb formaldehid (Bfr, botelletes a les quals s'ha afegit formaldehid prèviament a la seva incubació); i les botelletes fotoinhíbides (Bfi, botelletes que es sospita que han estat totalment fotoinhíbides durant la incubació).

I.2. Resultats.

La figura I.1 mostra els diagrames de dispersió dels valors de desintegracions per minut (dpm) de les diferents botelletes utilitzades per resoldre el problema de la correcció dels blancs (Bfs, Bfr i Bfi). Aquests diagrames inclouen totes les fraccions de producció primària conjuntes (Producció Primària Total, Particulada i Dissolta; PP_{COT} , PP_{COP} i PP_{COD} , respectivament) normalitzades pel volum corresponent de la submostra.

En les campanyes d'hivern-primavera, el valor de les Bfs i de les Bfr van ser estadísticament iguals (t-test, $p = 0.90$, $n = 18$) i el pendent del model II de regressió lineal no era diferent de u (figura I.1a). En canvi, en les campanyes d'estiu els valors entre Bfs i Bfr si que van ser estadísticament diferents (t-test, $p = 0.001$, $n = 48$) i el pendent del model II de regressió lineal va ser significativament diferent de u , amb valors més elevats en les Bfs que en les Bfr (figura I.1b).

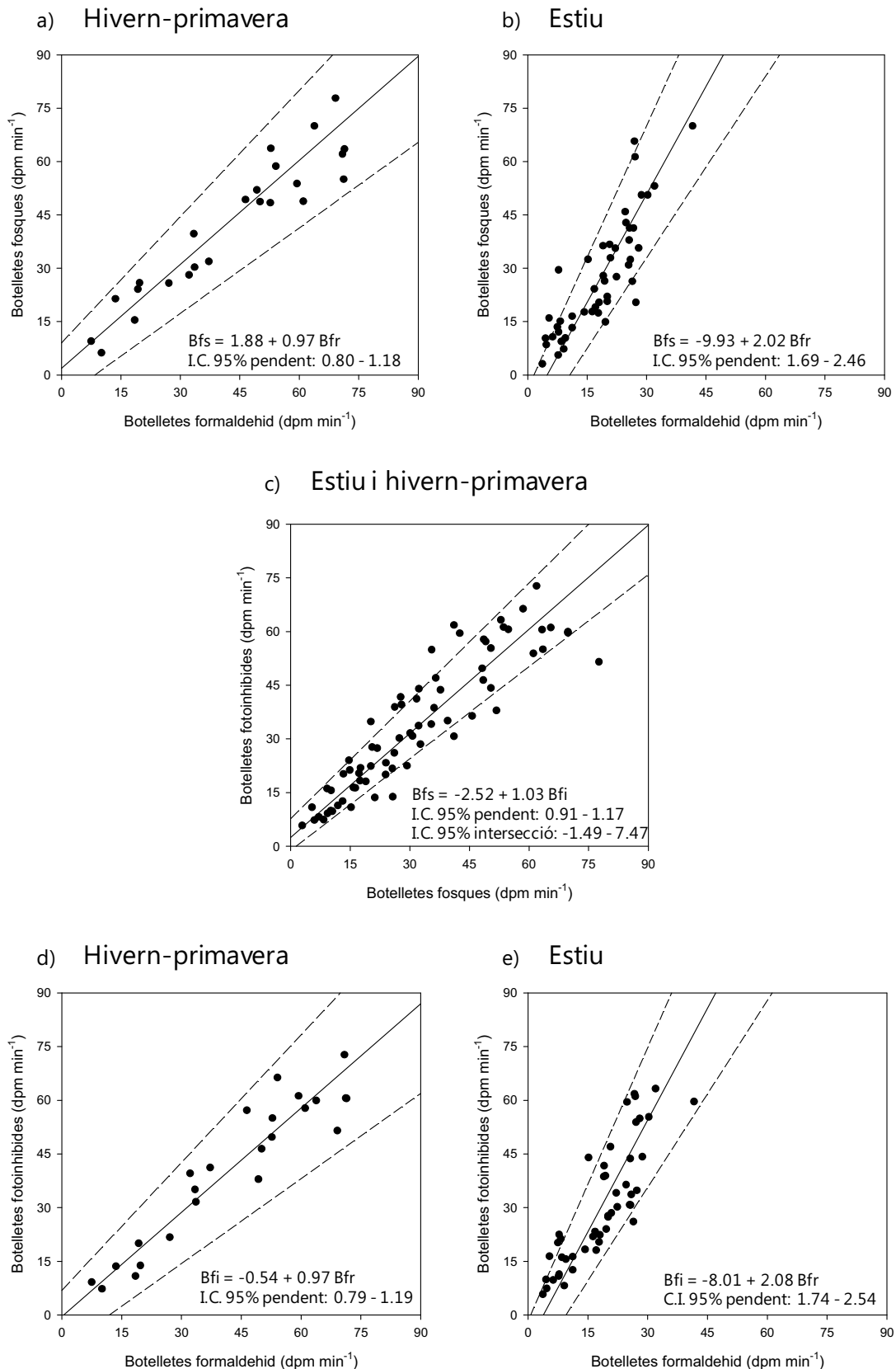


Figura I.1. Diagrama de dispersió dels valors de dpm de PP_{COT} , PP_{COD} i PP_{COP} entre les botelletes fosques, amb formaldehid i fotoinhibides durant l'estiu i durant l'hivern-primavera. Les línies contínues representen el model II de regressió lineal i les línies discontinues mostren l'interval de confiança del 2.5% i del 97.5%.

També es van examinar els valors de Bfi respecte els valors de Bfs i Bfr. Les Bfi es van definir com el valor promig de les dues botelletes més irradiades de cada experiment P-E. Aquests valors es va veure que eren constants i baixos. En la campanya del 13 d'abril del 2010 es van descartar els valors de Bfi. Sembla que en aquest cas les botelletes d'incubació no van arribar al nivell màxim de fotoinhibició perquè durant l'experiment P-E van aparèixer núvols.

Aquest fenomen de les Bfi es pot observar en la figura II.1 en que hi ha representat l'experiment P-E de la mostra d.060809.21, on les botelletes que reben més irradiància tenen valors de producció pròxims a zero i per tant estan fotoinhibides; i de la mostra a.130410.06, on les botelletes que reben més irradiància tenen valors de producció més allunyats de zero i per tant no estan fotoinhibides.

Les Bfi i les Bfs estadísticament van presentar els mateixos valors (t-test, $p = 0.61$, $n = 66$). La intersecció i el pendent del model II de regressió lineal no van ser significativament diferents de zero i u , respectivament (figura I.1c).

En el cas de les Bfi respecte les Bfr, en les campanyes d'hivern-primavera els valors van ser estadísticament els mateixos (t-test, $p = 0.81$, $n = 18$) i el pendent del model II de regressió lineal no va ser estadísticament diferent de u (figura I.1d). En les campanyes d'estiu els valors si que van ser estadísticament diferents (t-test, $p < 0.001$, $n = 48$) i el pendent del model II de regressió lineal va ser significativament diferent de u (figura I.1e). Així doncs, les Bfi van presentar valors de dpm més elevats durant els experiments d'estiu que en els d'hivern-primavera.

D'acord amb aquests resultats, com que sembla que en les Bfs de l'estiu existeixen certs nivells de producció, en aquest treball s'ha decidit utilitzar les Bfr per corregir el blanc dels experiments P-E. Aquests valors s'han restat de les corresponents botelletes d'incubació per corregir i , a més a més, també s'ha restat aquest blanc de les Bfs per obtenir el paràmetre de la fixació a les fosques (Ff^B). Aquest paràmetre s'ha utilitzat en el model de producció primària fitoplanctònica com la producció en el punt zero de irradiància.

En 60 dels 78 experiments P-E (incloent PP_{COT} , PP_{POC} i PP_{COD}) la diferència entre les Bfs i les Bfi va ser positiu i el paràmetre Ff^B es va poder calcular. En els 18 experiments restants els valors de Bfs van ser lleugerament inferiors que els valors corresponents de Bfr. Com que les Bfs i les Bfi són estadísticament iguals,

per obtenir el paràmetre F_p^B es va calcular el promig d'ambdues botelletes i se li va restar el valor de Bfr.

I.3. Discussió.

Des de que Steeman Nielsen (1952) va introduir el mètode del ^{14}C per mesurar la producció primària fitoplanctònica, encara queda un problema per resoldre: trobar-hi una correcció adequada del blanc. Per tal de decidir quina és la millor correcció per aquest estudi s'han examinat diferents opcions: la botelleta fosca, la botelleta de formaldehid i la botelleta fotoinhibida (Bfs, Bfr i Bfi, respectivament).

Segons estudis previs, la Bfs inclou la fixació no fotosintètica de ^{14}C i la fixació inactiva (Legendre et al. 1983). En la Bfr hi ha una inactivació de la fixació biòtica provocada per l'addició de formaldehid prèviament a la inoculació del ^{14}C . Finalment, hi ha les Bfi que estadísticament presenten els mateixos resultats que la Bfs.

La fotoinhibició és un fenomen que implica una disminució de l'activitat fotosintètica en les plantes quan aquestes estan exposades a irradiàncies elevades. La irradiància, sigui quina sigui la seva intensitat, produeix una disminució de la taxa de transport dels electrons a través del fotosistema II (FSII) degut a la seva fotodegradació. Al mateix temps, en el FSII es produeix un increment en la renovació de la proteïna D1. Aquest procés de renovació està lligat a la reparació del FSII degradat per l'efecte de la llum. En conseqüència, l'equilibri entre la fotodegradació del FSII i la recuperació de la proteïna D1 és el que controla el grau de fotoinhibició (Anderson et al. 1997; Han et al. 2000).

En aquest estudi, sembla que el FSII de la comunitat de fitoplàncton de les Bfi arriba al seu màxim de fotodegradació i la renovació de la proteïna D1 és insuficient per evitar una pèrdua total de la funció del FSII.

En conclusió, la comunitat de fitoplàncton de les Bfs i de les Bfi tenen el mateix efecte de inactivació de la fixació del ^{14}C , però diferents factors que la provoquen. En les Bfs els fotons no arriben al sistema de transport d'electrons del FSII degut a les condicions de foscor; i en les Bfi el FSII és degradat degut a l'elevada irradiància i a la recuperació insuficient de la proteïna D1 i per tant tampoc es produeix el transport d'electrons a través del FSII.

Únicament en les campanyes d'estiu, la Bfr va presentar valors de dpm estadísticament inferiors a la Bfs o la Bfi. Una raó que pot explicar aquest fet és

la història lumínica de la mostra, representada en aquest estudi per les hores de llum (*HL*, calculat restant l'hora de la presa de mostra a l'hora de sortida del sol, la qual s'ha obtingut a través del càlcul de Brock (1981)). Legendre et al. (1983) i Lorenzen (1963) i d'altres conclouen que la història lumínica dels organismes afecta la fixació de CO₂ tan en la llum com en la foscor. En aquest estudi, el promig de la *HL* de les campanyes d'estiu va ser de 4.1 ± 1.1 h, mentre que el promig de les campanyes d'hivern primavera va ser de 2.9 ± 0.4 h. A més a més, el paràmetre *HL* va correlacionar significativament amb el paràmetre F_f^B ($r = 0.72$, $p < 0.001$, $n = 26$; Annex II).

La producció extra detectada en les Bfs i en les Bfi de les campanyes d'estiu podria correspondre a un contingut residual d'ATP i NADPH en les cèl·lules, acumulat prèviament al fenomen de fotoinhibició en les Bfi o a l'enfosquiment en les Bfs. Aquests productes acumulats van permetre el funcionament limitat del Cicle de Calvin fins que es van exhaurir. Aquesta situació queda palesa en la figura 6 de l'article de Legendre (1983), on durant l'experiment a les fosques el ¹⁴C incorporat arriba als seus nivells màxims al cap de 90-110 minuts després de començar la incubació. En les campanyes d'hivern-primavera, la comunitat fitoplanctònica de les Bfs i les Bfi probablement no van tenir prou temps per acumular el NADPH o ATP suficient per detectar aquesta producció extra.

Una altra explicació possible podria ser la reacció Wood-Werkman del cicle de Krebs, però aquesta s'inhibeix amb la llum (Legendre et al. 1983) i per tant no seria correcte utilitzar la Bfs com a blanc dels experiments.

No hi ha cap evidència de que els bacteris hagin influenciat la fixació a les fosques. En aquest estudi, la fixació a les fosques va estar principalment relacionada amb la història lumínica de les mostres. A més a més, si la fixació bacteriana fos la mateixa durant el dia i la nit, la fixació a les fosques realitzada per les bactèries no estaria correlacionada amb la història lumínica de la mostra; i si la fixació bacteriana a les fosques i durant el dia fossin diferents, aleshores la Bfs no es podria utilitzar com a blanc de l'experiment (Li et al. 1993).

En els experiments de P-E realitzats la fixació a les fosques sembla que va ser un procés d'acumulació de productes fotosintètics i s'ha decidit no utilitzar-ho com a correcció del blanc. En futurs experiments s'ha d'anar en compte ja que si la fixació a les fosques és el resultat d'un procés d'acumulació de productes fotosintètics, s'haurà de tenir cura de l'hora d'inici i la durada dels experiments perquè les diferències entre la fixació de carboni a les fosques i a la llum dependrà d'aquests dos factors.

I.4. Conclusions.

En aquest estudi s'han triat les botelletes fixades amb formaldehid per realitzar la correcció del blanc en els experiments P-E perquè representen la fixació abiòtica del carboni. Les botelletes fosques no s'han utilitzat com a control ja que sembla que inclouen productes fotosintètics recentment sintetitzats. La mesura de les botelletes fosques s'ha decidit utilitzar per definir el paràmetre de fixació a les fosques (F_f^B) en el model dels experiments de Producció-Irradiància.

En el moment de planificar els experiments de P-E s'haurà de tenir en compte l'hora d'inici i la durada de les incubacions perquè poden influenciar el resultat final, sobretot alhora de comparar diferents mostrejos.

Annex II

Exploració dels paràmetres fotosintètics
dels experiments de producció-irradiància

Resum.

Els experiments de Producció-Irradiància permeten descriure la resposta fisiològica de la comunitat fitoplanctònica a canvis del règim lumínic. Les mesures de fixació del carboni obtingudes en cada experiment s'han ajustat a una versió modificada del model de Platt et al. (1980), en el qual s'ha afegit un paràmetre de fixació a les fosques. Per estudiar els paràmetres obtinguts s'ha realitzat una regressió múltiple per cadascun d'ells amb variables biològiques i ambientals.

Els resultats mostren una comunitat de fitoplàncton influenciada i adaptada a diferents règims d'intensitat de llum. Els paràmetres fotosintètics han posat en evidència que durant l'època en que la columna d'aigua aparentment està ben barrejada, per la homogeneïtat de les variables físiques, realment existeix una estructura física.

II.1. Introducció.

La mesura de la producció primària fitoplanctònica a partir d'experiments de Producció-Irradiància (P-E) va més enllà de l'obtenció d'una dada puntual de carboni fixat. D'una manera resumida, aquesta metodologia consisteix en incubar rèpliques d'una mateixa mostra d'aigua pràcticament en les mateixes condicions a les que presentava en el moment de ser mostrejada. L'única diferència esperada és que cada rèplica s'incuba a una intensitat de llum diferent. Així el que s'aconsegueix és veure com es comporta la comunitat de fitoplàncton a canvis d'irradiància. És a dir, dona informació sobre l'estat fisiològic de la comunitat de fitoplàncton present en la mostra.

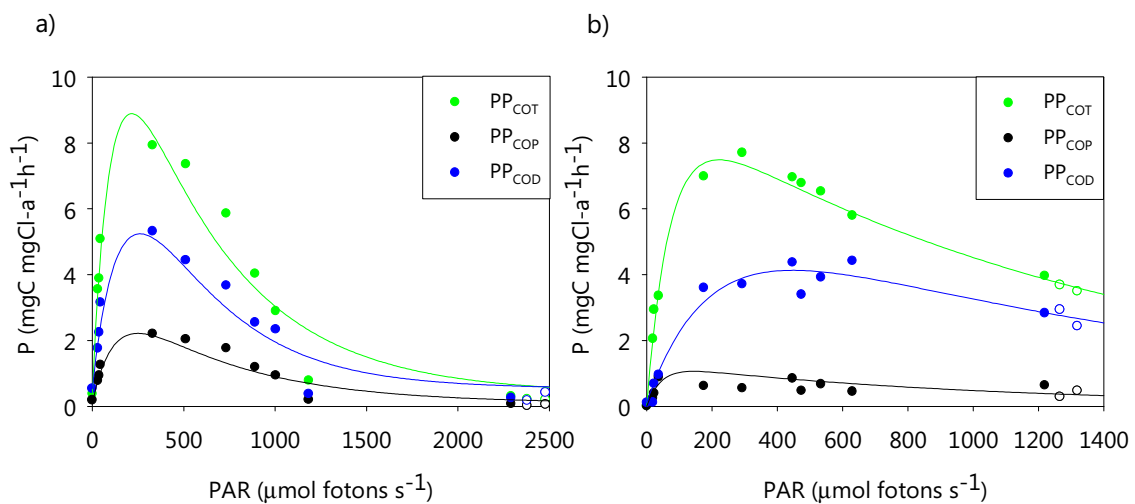


Figura II.1. Resultats obtinguts en experiments de Producció-Irradiància de les fraccions de producció total, dissolta i particulada. a) mostra d.090806.21 i b) mostra a.100413.06. Les dues mostres més irradiades de cada fracció (cercles buits) són les corresponents a les botelletes fotoinhibides i les mostres del punt 0 d'irradiància són les botelletes fosques. En l'experiment de la mostra b no es van arribar a fotoinhibir les mostres de les botelletes fotoinhibides.

En la figura II.1 es poden observar les dades que s'obtenen en cada experiment. En l'eix de les abscisses hi ha les diferents intensitats de llum de cada rèplica mentre que en l'eix de les ordenades hi ha la quantitat de carboni que s'ha fixat en aquella rèplica.

El pas següent és ajustar aquestes observacions a una funció. Al llarg dels anys hi ha hagut diverses funcions que s'han desenvolupat, però la que s'ha utilitzat amb més freqüència ha sigut la de Webb et al. (1974) i la seva variant quant la comunitat de fitoplàncton presenta fotoinhibició (Platt et al. 1980). En aquest

treball s'ha realitzat una modificació d'aquesta darrera funció amb fotoinhibició, afegint també un paràmetre de fixació a les fosques (Annex I).

$$P^B = Ff^B + P_s^B [1 - \exp(-\alpha I/P_s^B)] [\exp(-\beta I/P_s^B)]$$

Un cop s'ajusta la funció a cada sèrie de dades s'obtenen 4 paràmetres diferents. Ff^B (mgC mgCl-a⁻¹ h⁻¹) és la taxa de fixació de carboni a les fosques la qual en aquest estudi s'ha restringit als valors experimentals; P_s^B (mgC mgCl-a⁻¹ h⁻¹) és la taxa màxima d'incorporació de carboni sense tenir en compte la fotoinhibició; α [mgC mgCl-a⁻¹ h⁻¹ (μmol fotons m⁻² s⁻¹)⁻¹] és un indicador de la intensitat de llum a la qual està adaptada la comunitat de fitoplàncton i β [mgC mgCl-a⁻¹ h⁻¹ (μmol fotons m⁻² s⁻¹)⁻¹] és el paràmetre que indica el grau de fotoinhibició de la comunitat de fitoplàncton.

L'objectiu d'aquest annex és conèixer quines adaptacions presenten les diferents comunitats fitoplanctòniques presents en les mostres en les que s'ha realitzat l'experiment de P-E. S'han utilitzat les dades del paràmetre de Producció Primària Total dels 26 experiments realitzats. Per entendre el significat de cadascun dels 4 paràmetres obtinguts del model ajustat s'ha realitzat una regressió múltiple amb variables biològiques i ambientals.

II.2. Resultats.

En la taula II.1 es mostra un resum dels paràmetres fisiològics que s'han obtingut en aquest estudi.

El model de regressió múltiple pel paràmetre de fixació a les fosques (Ff^B) explica un 66.6% de la seva variabilitat i inclou tres variables.

$$Ff^B = -0.576(\pm 0.245) + 0.171(\pm 0.047) \cdot Hl - 0.026(\pm 0.014) \cdot Fluoa + 0.029(\pm 0.015) \cdot Temp$$

Les hores de llum (Hl , calculat com el nombre d'hores entre la sortida del sol, calculat segons Brock (1981), i l'hora del mostreig) explica un 51.1% de la variabilitat de Ff^B ; la fluorescència de la clorofil·la a ($Fluoa$ en unitats FI) explica un 9.8% de la variabilitat; i la Temperatura ($Temp$ en °C) explica un 5.7% de la variabilitat.

El model pel paràmetre del pendent inicial (α) explica un 56.1% de la seva variabilitat i inclou dues variables.

$$\alpha = 0.1259(\pm 0.0378) - 0.0269(\pm 0.0098) \cdot Hl + 0.0033(\pm 0.0006) \cdot Prof$$

La profunditat de la mostra (*Prof* en metres) explica un 48.2% de la variabilitat del paràmetre i les hores de llum (*Hl* en hores) explica un 7.9% de la seva variabilitat.

El model de la taxa màxima de fixació de carboni normalitzat per la clorofil·la a (Cl-a) i sense tenir en compte la fotoinhibició (P_s^B) explica un 76.0% de la seva variabilitat i inclou dues variables.

$$P_s^B = -20.73(\pm 3.94) + 19.32(\pm 6.45) \cdot Fosfat + 16.48(\pm 2.49) \cdot a_{254}$$

El *Fosfat* (en μM) explica un 30.3% de la variabilitat i la concentració de la MODC mesurada a una longitud d'ona de 254nm explica un 45.7% de la variabilitat.

El model pel paràmetre de la fotoinhibició explica un 70.1% de la variabilitat d'aquest paràmetre i inclou dues variables.

$$\beta = 0.00414(\pm 0.00131) + 0.00064 \cdot P_s^B + 0.04912(\pm 0.01262) \cdot Fosfat$$

P_s^B explica un 50.4% de la variabilitat i el *Fosfat* explica un 19.7% de la variabilitat.

II.3. Discussió.

En aquest estudi, els 4 paràmetres fotosintètics presenten una elevada variabilitat en el conjunt de campanyes realitzades i en els dos períodes estudiats (taula II.1). Aquest fet està en desacord amb la hipòtesi de Cullen i Lewis (1988) en el context de la barreja vertical. Segons aquests autors, els paràmetres fotosintètics de les campanyes realitzades durant l'hivern-primavera haurien de presentar menys variabilitat que els de les campanyes d'estiu, degut al major grau de barreja de la columna d'aigua en el primer període.

No obstant, Cullen i Lewis (1988) només tenen en compte que el paràmetre ambiental que varia en la columna d'aigua és la intensitat de llum, ja que els demés es mantenen homogenis. Durant l'hivern-primavera del 2010 a l'ecosistema costaner de Barcelona no només va variar la intensitat de llum sinó també la concentració de nutrients, que va presentar una elevada variabilitat en la columna d'aigua (taula 6.3). Segurament això va ser degut a una taxa de barreja vertical baixa, tot i que els paràmetres físics (temperatura, salinitat,

densitat i Índex d'Estabilitat, I_E) van ser força homogenis en tota la columna d'aigua.

	Mostreig	F^b		α		β		P_s^b	
		Promig \pm DE	C.V. %	Promig \pm DE	C.V. %	Promig \pm DE	C.V. %	Promig \pm DE	C.V. %
Estiu	130709	0.987 \pm 0.315	32.0	0.023 \pm 0.006	25.3	0.013 \pm 0.006	49.3	9.403 \pm 1.467	15.6
	300709	0.379 \pm 0.238	62.7	0.131 \pm 0.067	51.1	0.011 \pm 0.001	11.7	6.761 \pm 1.308	19.4
	060809	0.216 \pm 0.147	68.2	0.154 \pm 0.030	19.6	0.015 \pm 0.008	52.6	10.735 \pm 2.961	27.6
	120809	0.390 \pm 0.205	52.6	0.187 \pm 0.114	60.9	0.009 \pm 0.002	23.7	4.979 \pm 1.438	28.9
Hivern Primavera	100310	0.190 \pm 0.082	43.1	0.086 \pm 0.022	26.2	0.008 \pm 0.002	21.3	3.461 \pm 0.497	14.4
	230310	0.156 \pm 0.006	3.6	0.090 \pm 0.010	11.3	0.009 \pm 0.002	17.9	3.233 \pm 0.327	10.1
	260310	0.162 \pm 0.079	48.9	0.084 \pm 0.047	55.3	0.006 \pm 0.006	89.1	2.442 \pm 0.632	25.9
	130410	0.086 \pm 0.059	69.1	0.097 \pm 0.029	29.9	0.012 \pm 0.004	34.0	7.412 \pm 1.354	18.3

Taula II.1. Resum dels valors dels paràmetres fotosintètics obtinguts en aquest estudi. Les unitats de cada paràmetre es troben en el text. D.E.: desviació estàndard; C.V.: coeficient de variació (%).

El pendent inicial (α) és un índex de l'eficiència fotosintètica a intensitats de llum baixes. El seu valor depèn de la fotoadaptació de la comunitat de fitoplàncton a les condicions de llum i al nivell de màxima taxa de fotosíntesi a la qual pot arribar. En aquest estudi, el model d'aquest paràmetre indica que la principal variable de la qual depèn és la profunditat. Aquesta dependència indica que en relació a aquest paràmetre la comunitat de fitoplàncton està fotoaclimatada. Per tant, en aquest estudi la taxa de barreja vertical és considerablement inferior que la taxa de fotoaclimatació (Lewis et al. 1984).

L'altre paràmetre implicat en el model de α és la H_I . La causa pot ser que com més temps fa que ha sortit el sol, més PAR ha rebut la capa d'aigua i per tant més ha disminuït α degut a la fotoadaptació de la comunitat de fitoplàncton. Aquest efecte probablement té una limitació al voltant del migdia ja que en el fitoplàncton, la fotosíntesi normalment presenta un màxim al matí i una depressió durant la tarda en un règim lumínic normal (Marra 1978). Aquesta resposta és causada per l'efecte de la fotoinhibició (Han et al. 2000) i el temps d'exposició de la comunitat de fitoplàncton a les elevades irradiàncies del migdia (O'brien et al. 2009).

La taxa màxima d'incorporació de carboni, normalitzada per la Cl-a i sense fotoinhibició (P_s^B) depèn de reaccions bioquímiques que no necessiten irradiància (Falkowski and Raven 1997). En aquest treball el P_s^B està significativament correlacionat amb el fosfat i la MODC a254. La correlació positiva entre el fosfat i el paràmetre P_s^B podria estar relacionat amb la limitació

per fòsfor del Mar Mediterrani. En canvi la correlació elevada amb l'a254 té a veure amb que aquesta MODC sembla ser un producte resultant de la fotosíntesi excretat pel fitoplàncton (capítol 5).

Hi ha articles en que α i P_s^B estan correlacionats (Huot et al. 2007, entre d'altres; Platt et al. 1992), però no és el cas en aquest estudi. P_s^B està correlacionat amb β , el paràmetre de fotoinhibició. Les botelletes de fotoinhibició van presentar uns valors de producció primària iguals als de les botelletes fosques (Annex I). Per tant, com més taxa de producció va assolir la comunitat de fitoplàncton, més gran havia de ser la fotoinhibició per a què les botelletes fotoinhibides arribessin a igualar la producció de les botelletes fosques. Així doncs, en aquest estudi el nivell de fotoinhibició anava lligat al màxim nivell de producció aconseguit per la comunitat de fitoplàncton.

El paràmetre de fixació a les fosques (F_f^B), d'acord amb el model corresponent, està principalment influenciat per les hores de llum prèvies que ha rebut la comunitat de fitoplàncton (H_l). En resum, és el temps que l'aparell fotosintètic porta activat el que influeix el valor de la fixació a les fosques, com també mostra Legendre (1983). Això significa que aquest valor de fixació a les fosques és el resultat d'un possible procés d'acumulació de productes fotosintètics que un cop l'aparell fotosintètic s'atura, resta en les cèl·lules fitoplanctòniques (Annex I). La temperatura sembla influenciar positivament aquest paràmetre probablement degut a la presència de reaccions enzimàtiques en aquest procés. La fluorescència de la Cl-a sembla tenir un efecte negatiu en el paràmetre F_f^B . Aquest fet podria estar relacionat amb l'efecte ombra provocat per la forta associació entre terbolesa i fluorescència de la Cl-a, sobretot en les campanyes d'estiu (capítols 3 i 6), que pot haver limitat la fixació en els moments previs. O potser, aquesta fluorescència de la Cl-a elevada està associada amb una proporció C:Cl-a més baixa de la comunitat de fitoplàncton, amb el corresponent efecte d'empaquetament, i per tant menys eficiència d'absorció de la llum (Kirk 1994).

S'ha comparat la Producció Primària Total (PP_{COT}) calculada a partir dels paràmetres fotosintètics procedents dels models de regressió múltiple, amb la producció primària a partir dels paràmetres fotosintètics extrets dels experiments P-E (figura II.2). Hi ha una elevada correlació significativa entre els valors mesurats i els valors estimats ($r^2 = 0.87$, $p < 0.001$, $n = 26$). Segons l'interval de confiança del 95%, el pendent no és estadísticament diferent de u

ni la intersecció és diferent de zero. Aquestes dades indiquen que, en general, els valors mesurats i calculats són estadísticament iguals.

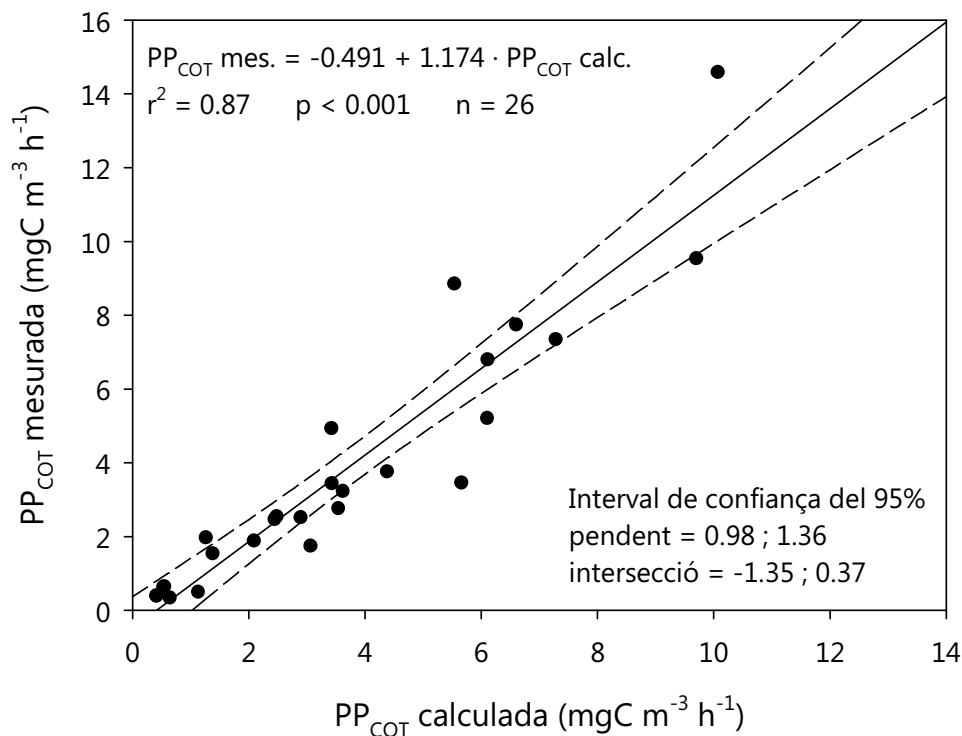


Figura II.2. Diagrama de dispersió dels valors de Producció Primària Total (PP_{COT}) calculada amb els models de regressió lineal dels paràmetres fotosintètics respecte de PP_{COT} mesurada a partir de les corbes ajustades dels experiments de P-E. La línia contínua marca la regressió lineal i les línies discontinües delimiten l'interval de confiança del 95%.

II.4. Conclusions.

L'exploració dels paràmetres fotosintètics extrets a partir dels experiments P-E ajuden a comprendre millor la comunitat de fitoplàncton, i per tant és una eina molt útil a l'hora d'estudiar un ecosistema.

Tot i que, aparentment, durant l'hivern-primavera la columna d'aigua pugui estar ben barrejada degut a la homogeneïtat dels paràmetres físics, realment pot existir una estructura física que, en aquest estudi, ha quedat ressaltada per l'elevada heterogeneïtat dels paràmetres fotosintètics de les comunitats de fitoplàncton presents en una mateixa estació mostrejada.

Aquests paràmetres han mostrat que la comunitat de fitoplàncton estava influenciada i adaptada a diferents règims d'intensitat de llum i que el temps

d'exposició a aquesta irradiància també és important ja que existeix una inèrcia en l'aparell fotosintètic.

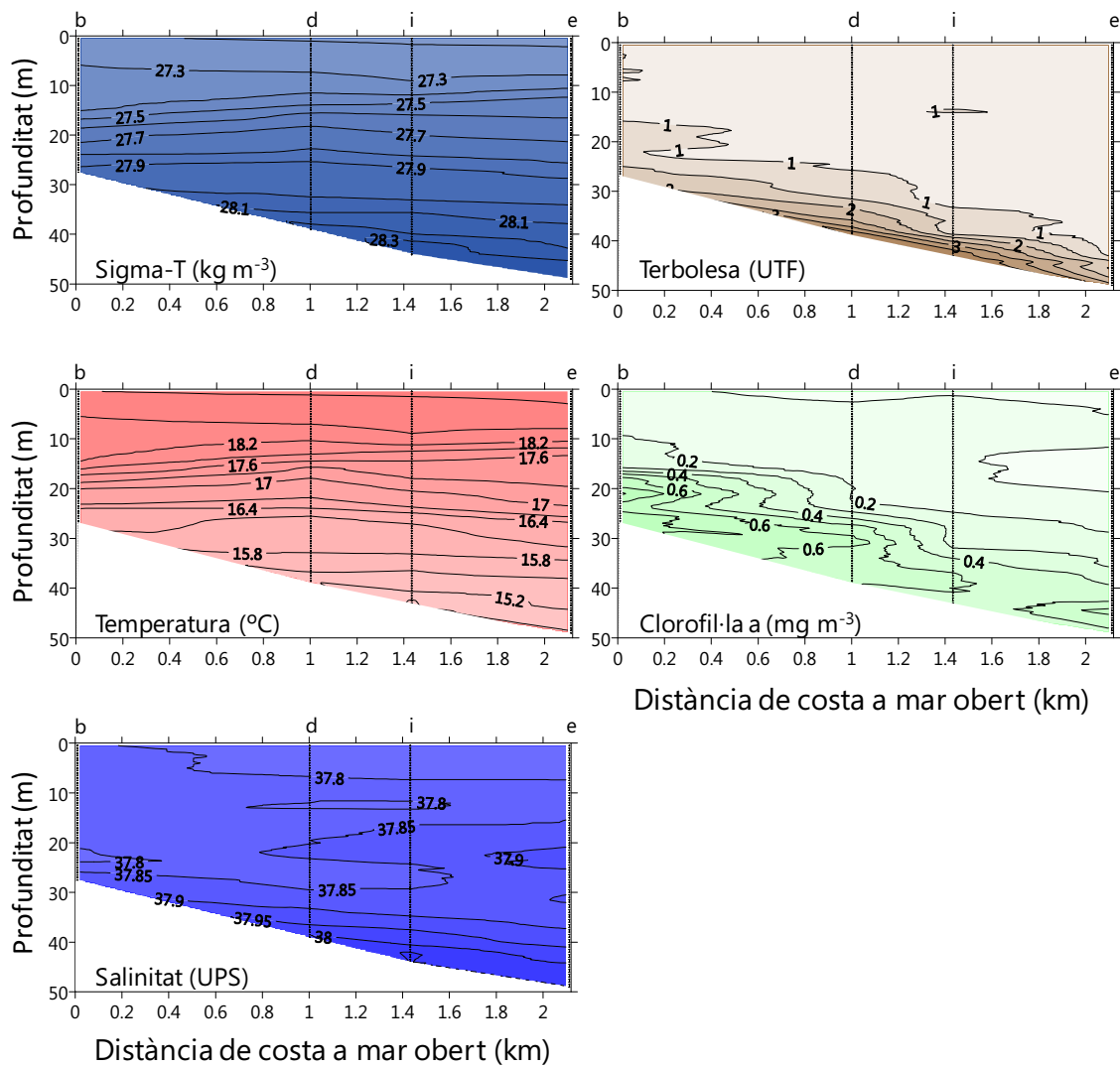
A més a més, l'utilització dels models de regressió ha resultat una eina útil per comprendre el significat dels paràmetres fotosintètics, així com per estimar la producció primària en si, obtenint resultats molt satisfactoris.

Annex III

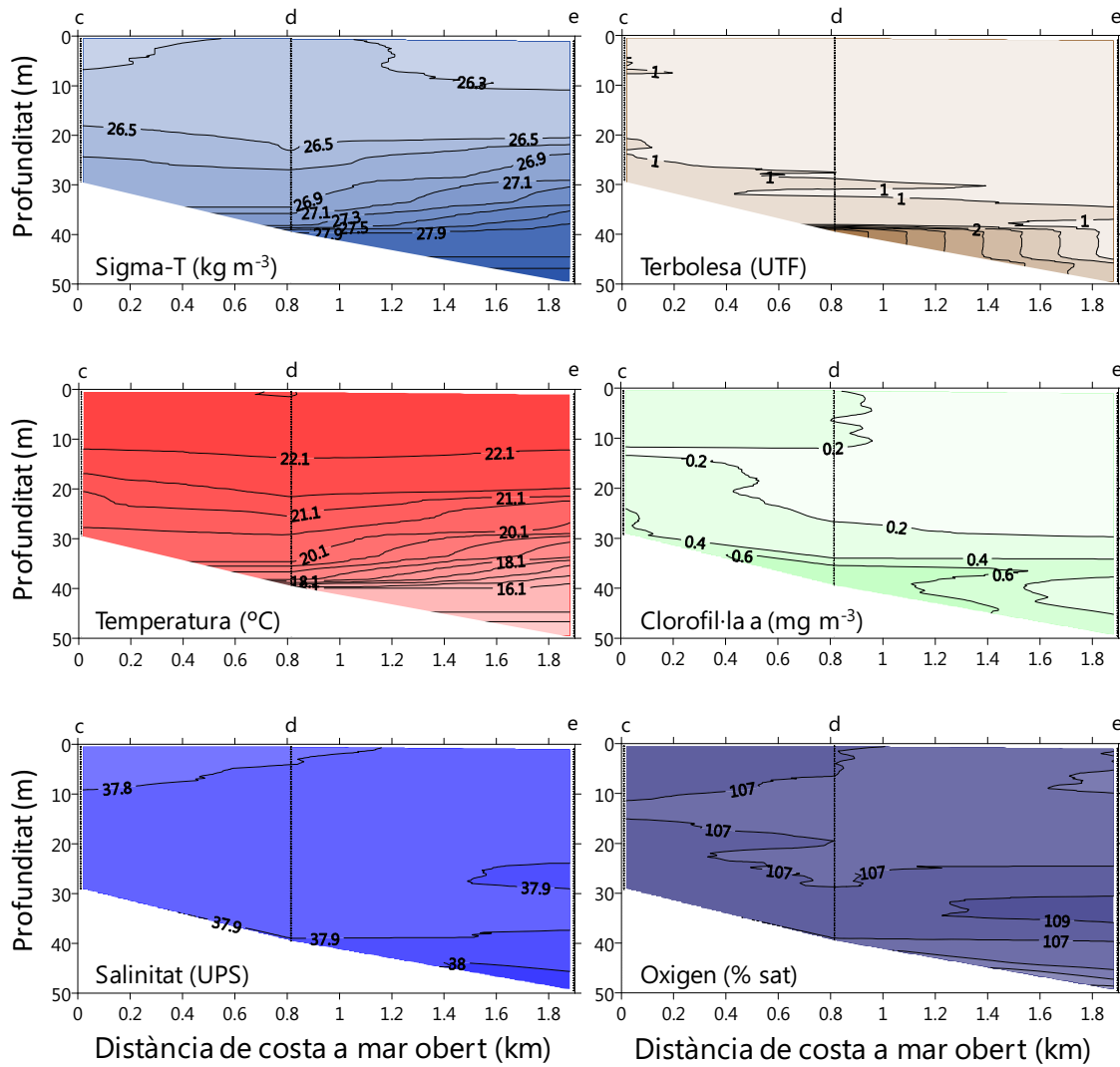
Recull de figures de seccions de costa a
mar obert

Seccions de costa a mar obert de les dades de sigma-T (densitat), temperatura, salinitat, terbolesa, clorofil·la a percentatge de saturació d'oxigen dels perfils de CTD realitzats en el transecte inicial de cada mostreig de les campanyes EMI. En el primer mostreig no es disposava de sensor d'oxigen i en el mostreig realitzat el 7 de juny del 2007 no es va realitzar el transecte inicial.

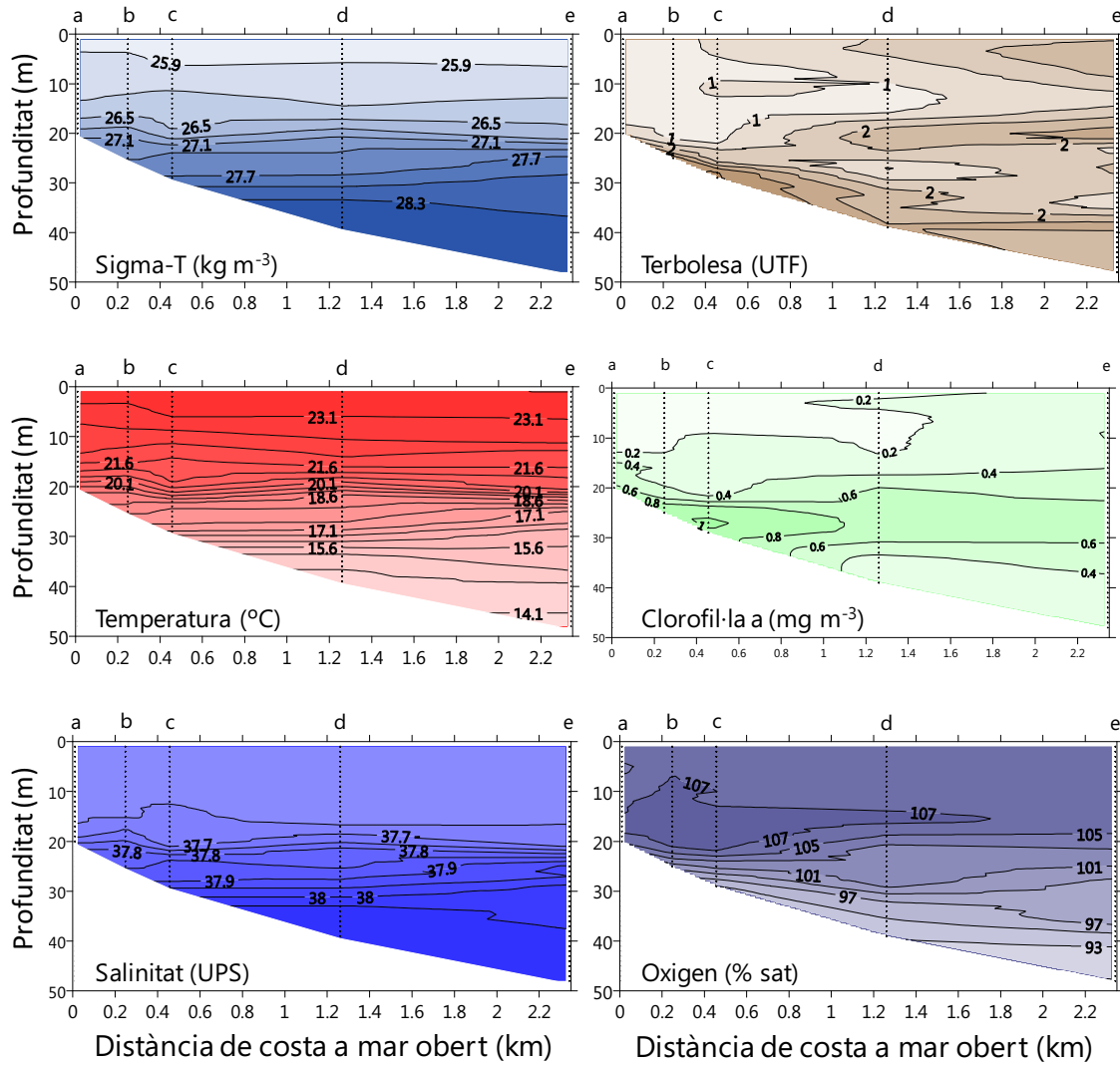
Mostreig del 6 de juny del 2007



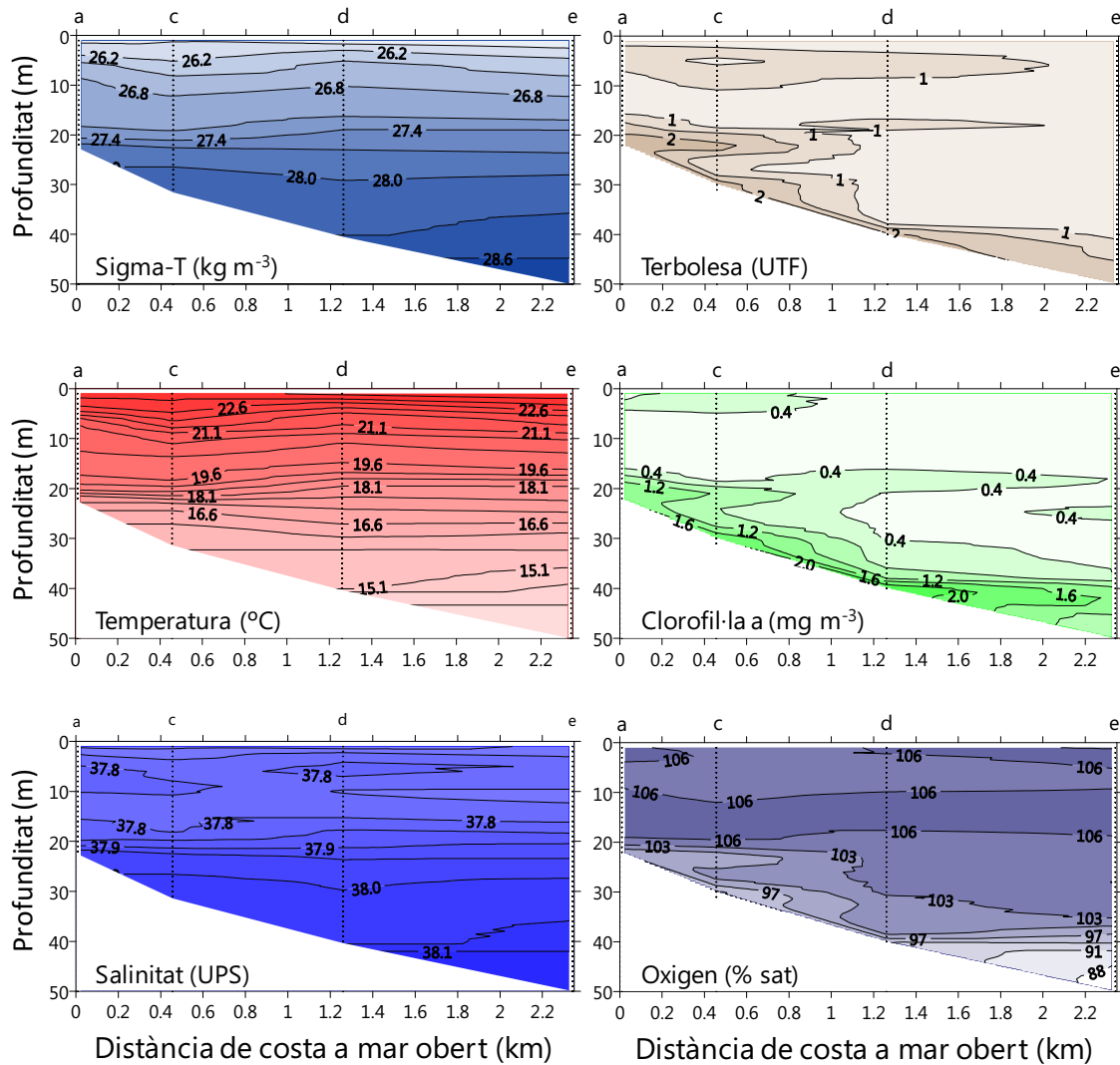
Mostreig del 6 de juliol del 2007



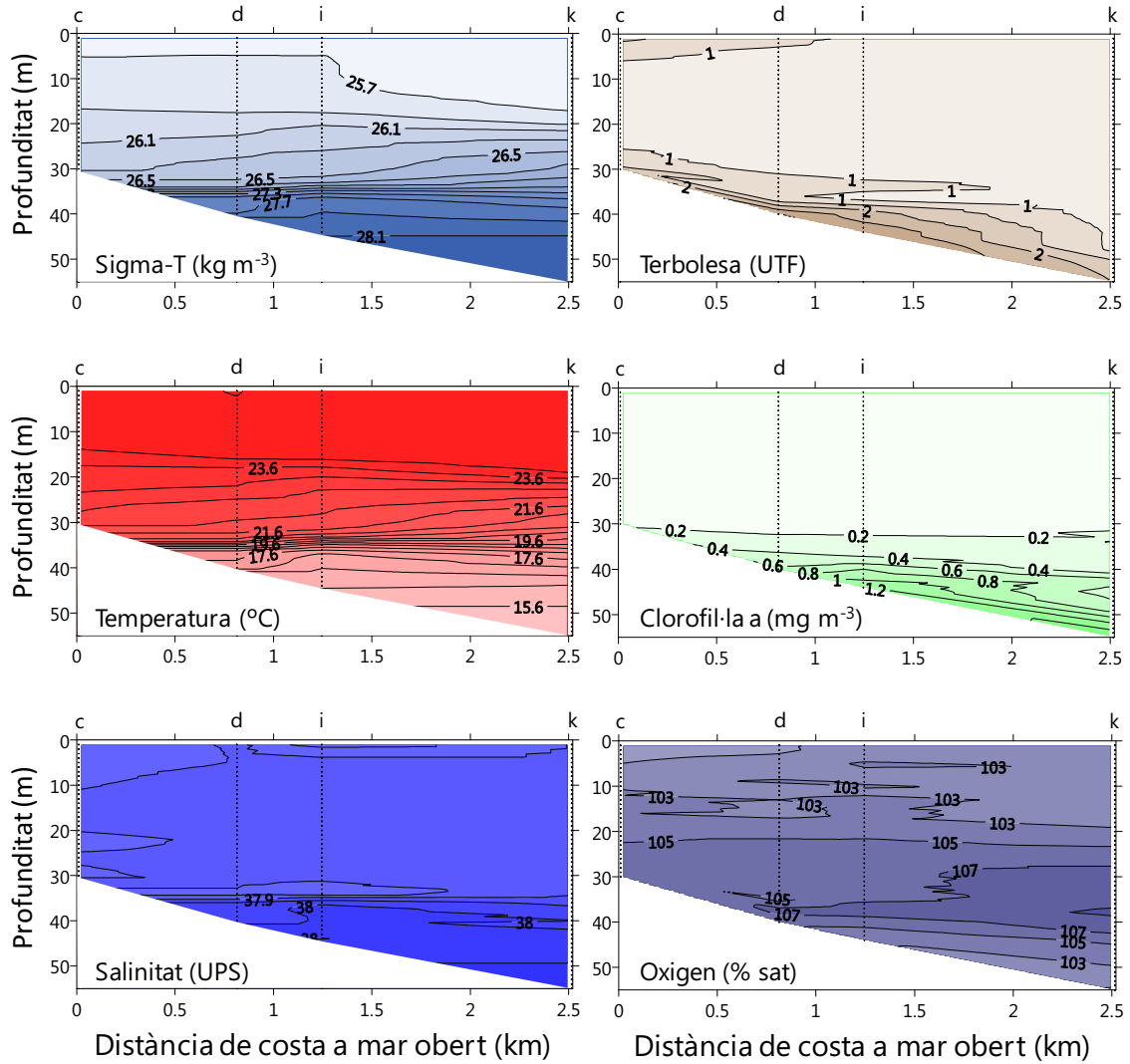
Mostreig del 10 de juliol del 2008



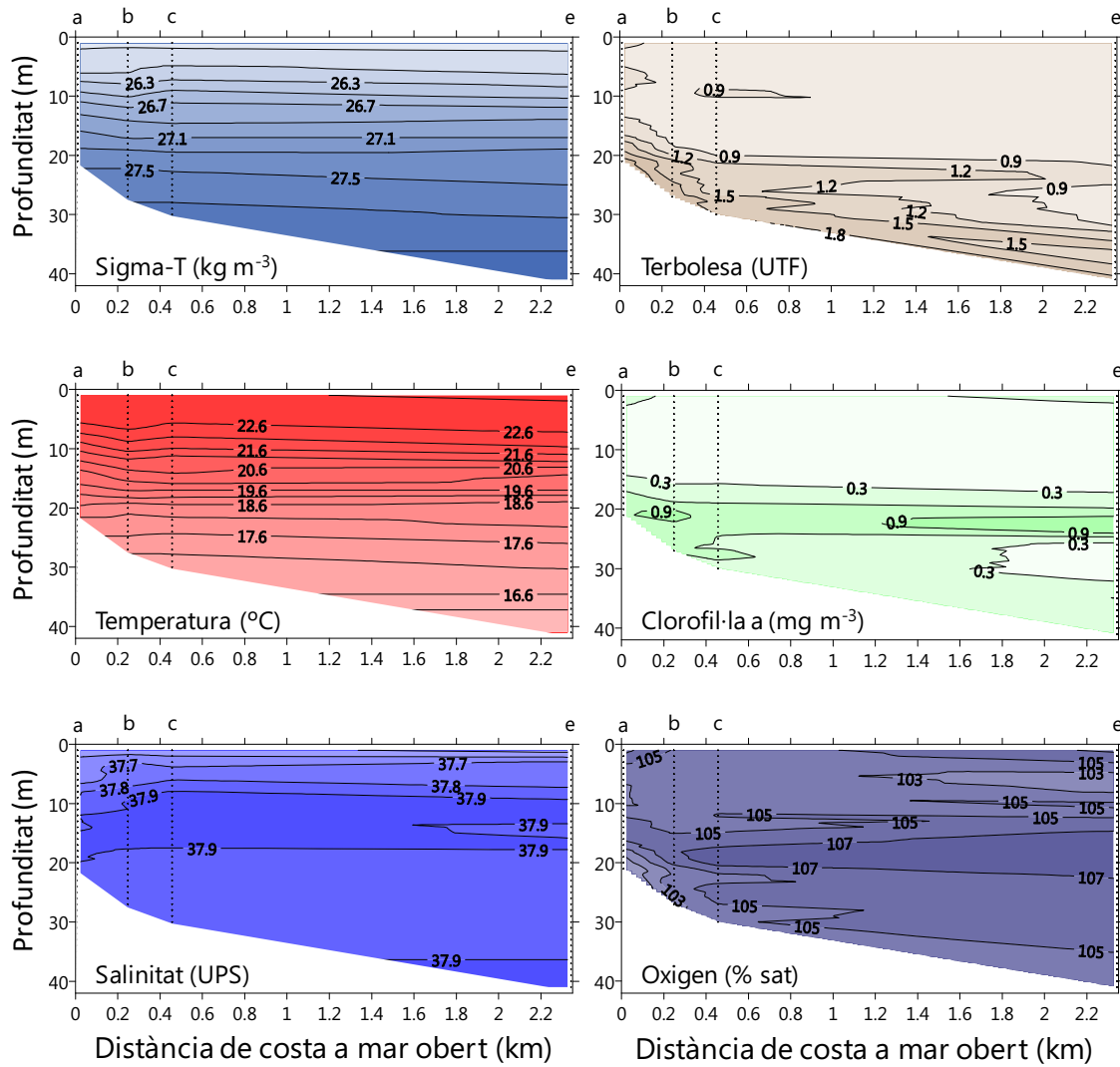
Mostreig del 28 de juliol del 2008



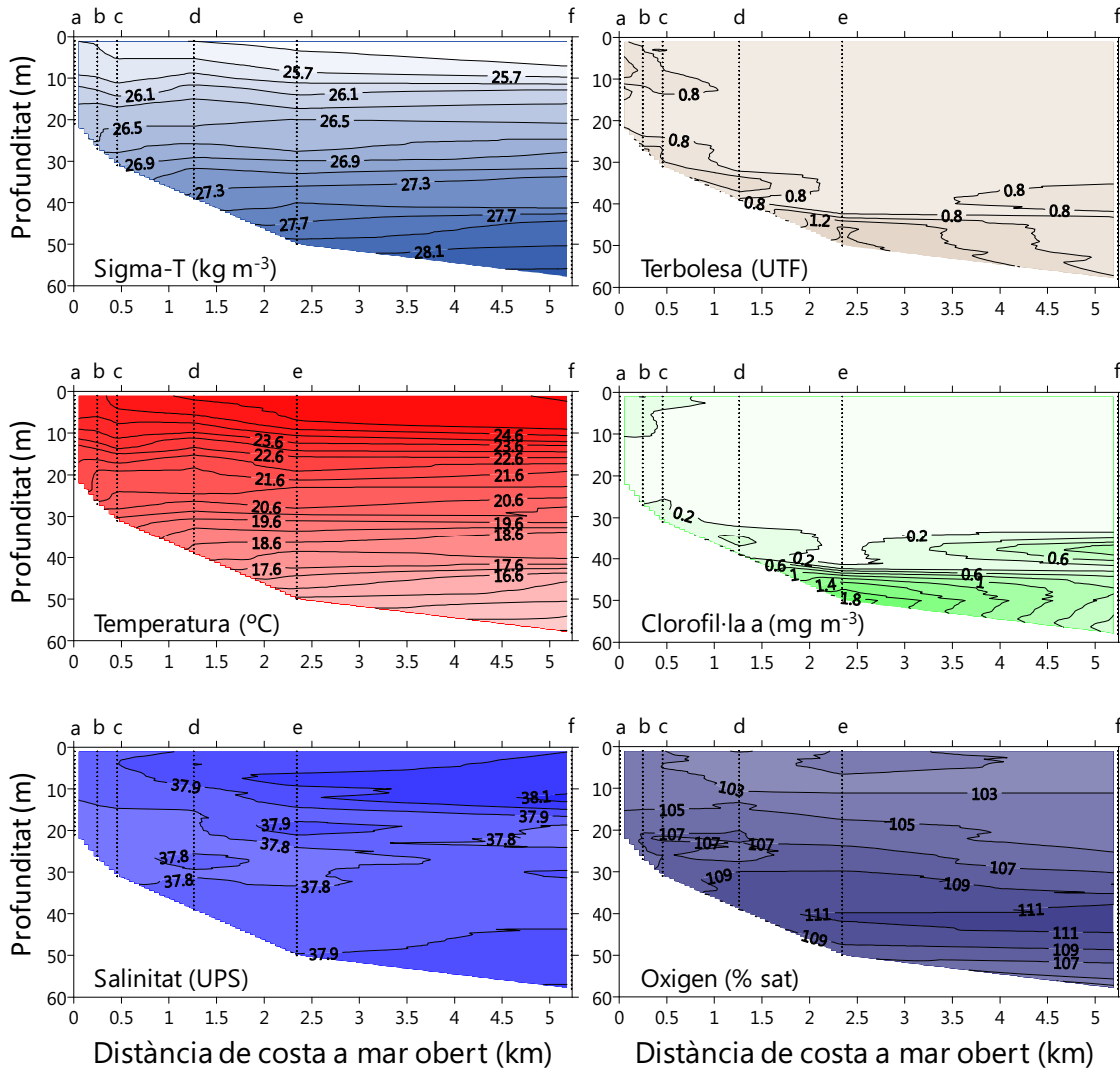
Mostreig del 14 d'agost del 2008



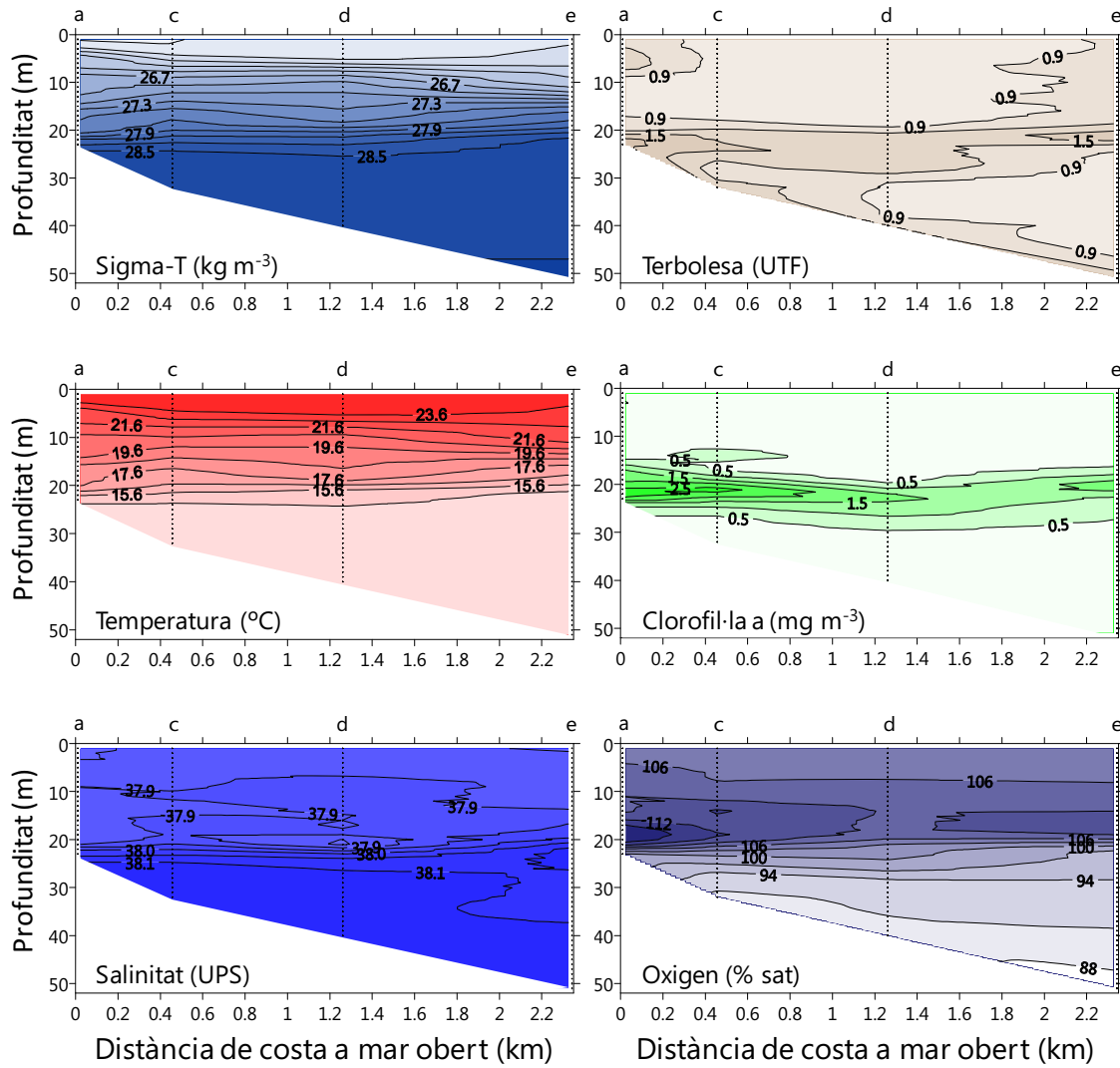
Mostreig del 13 de juliol del 2009



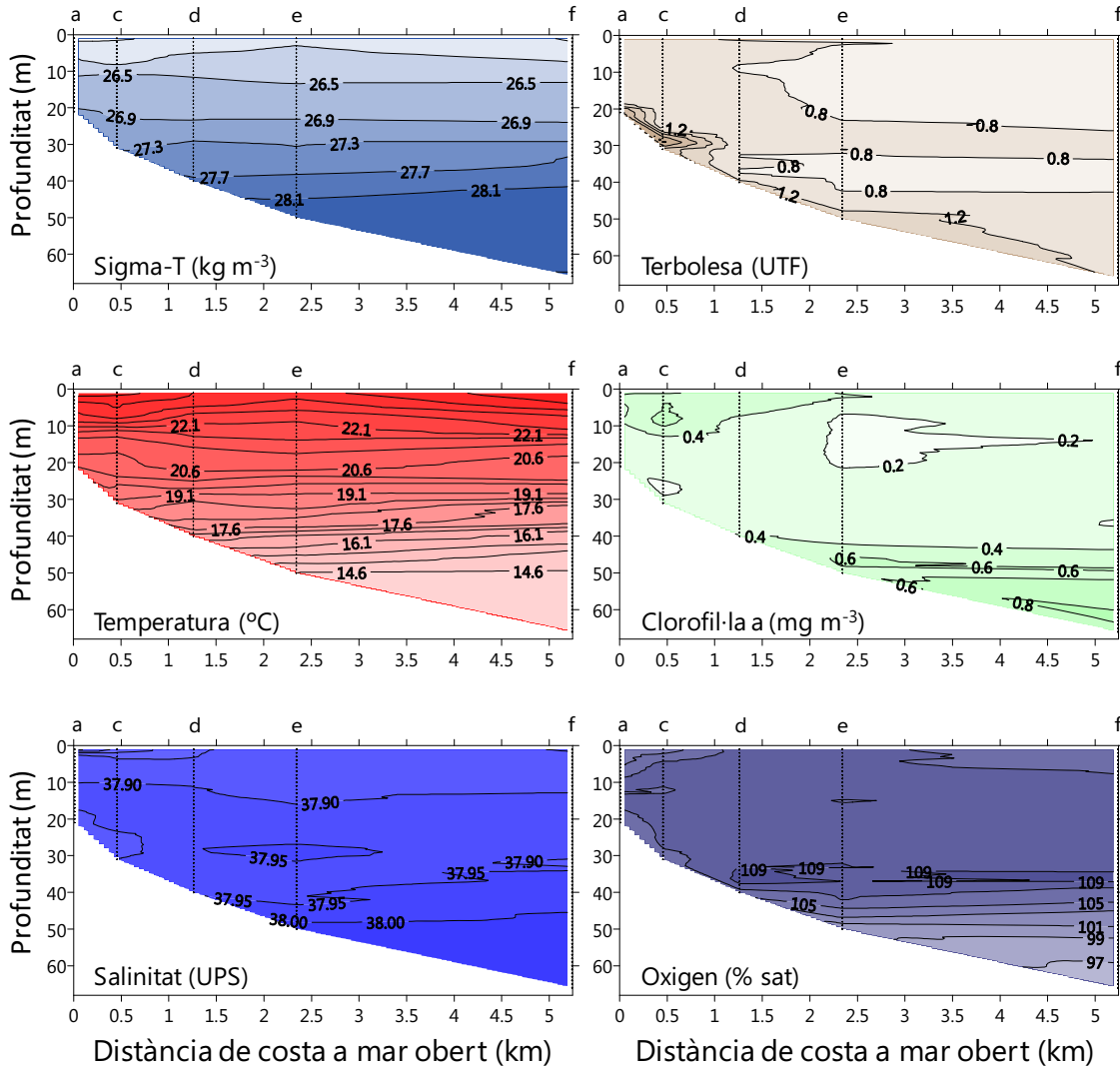
Mostreig del 30 de juliol del 2009



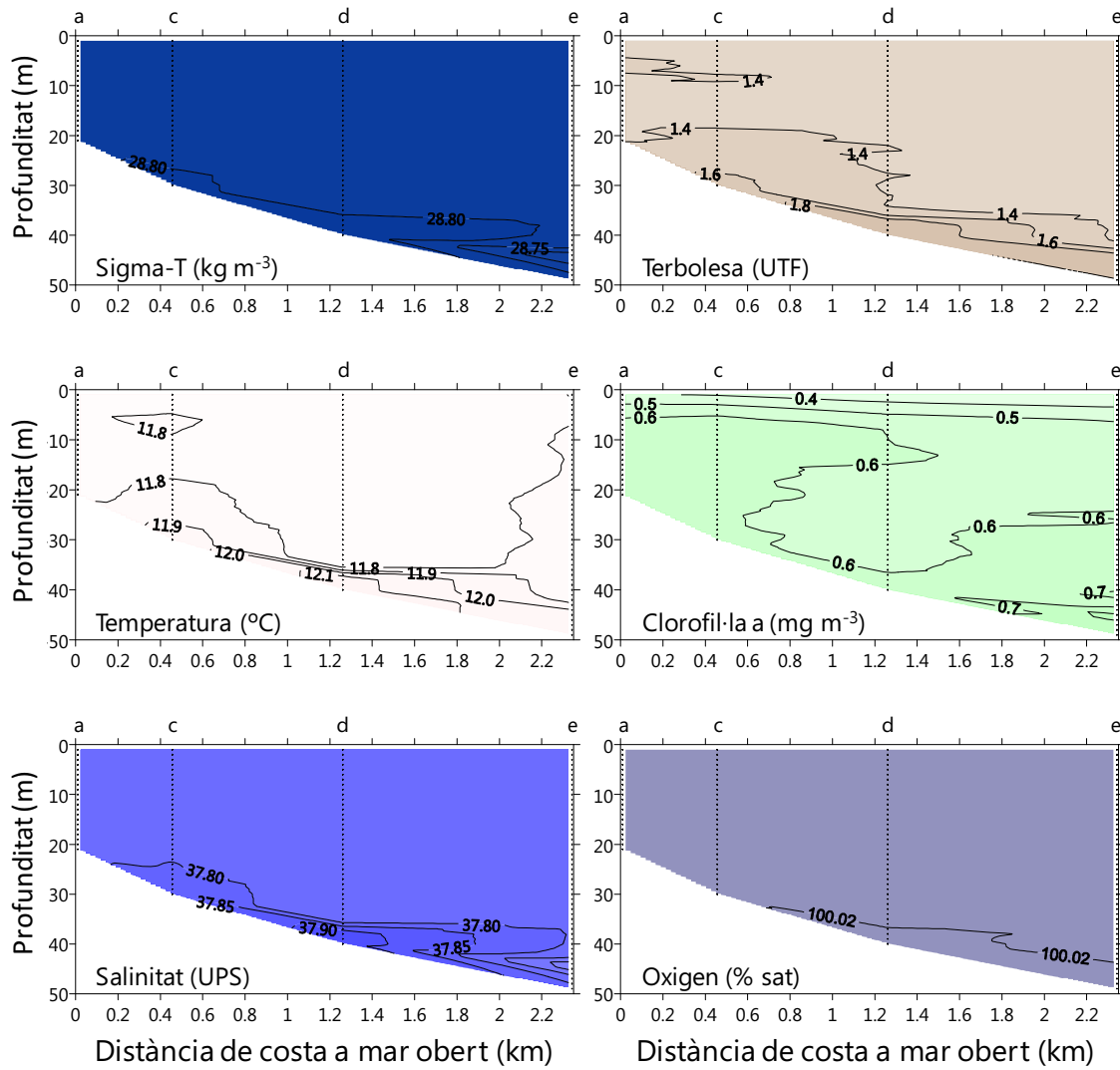
Mostreig del 6 d'agost del 2009



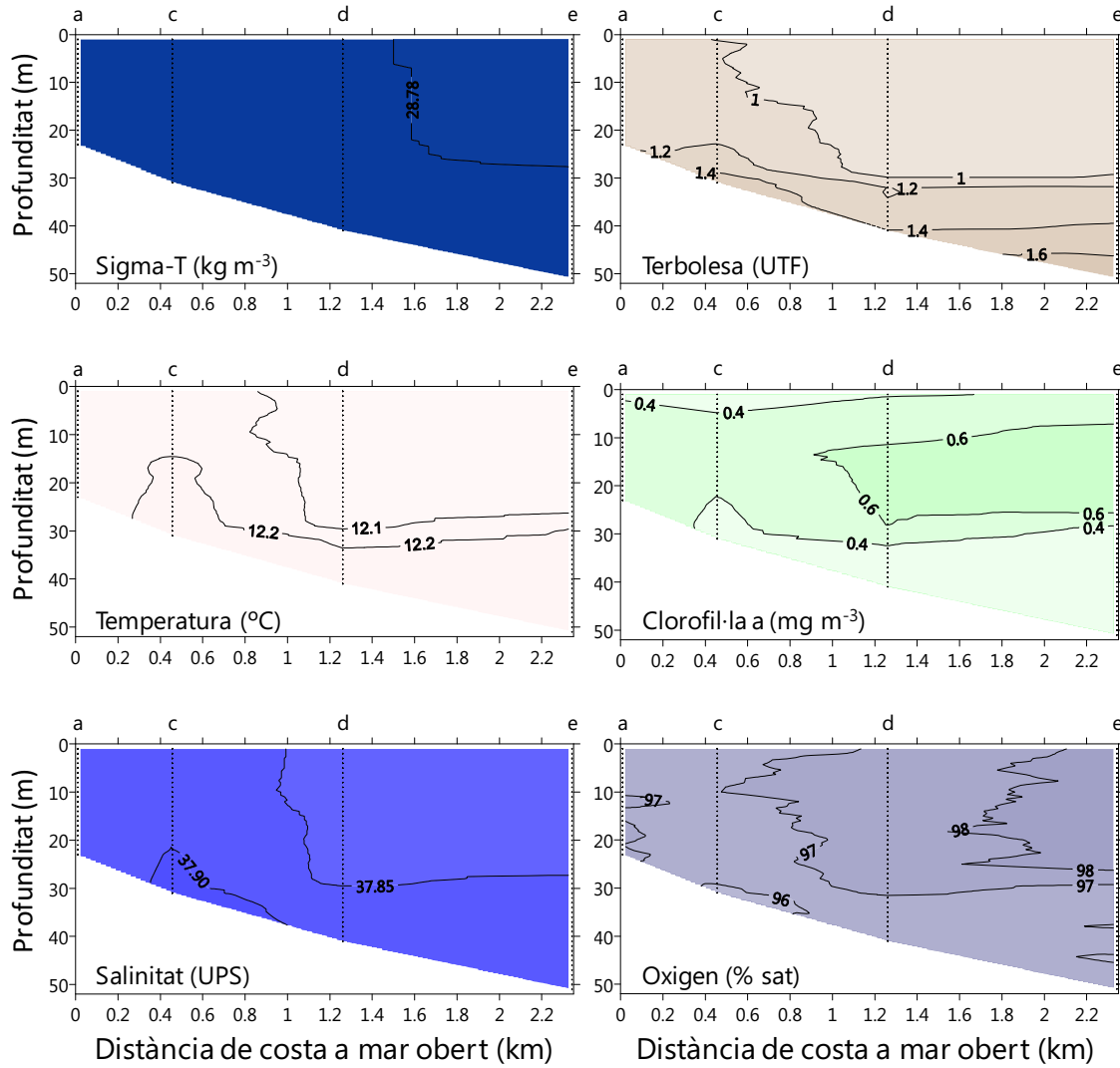
Mostreig del 12 d'agost del 2009



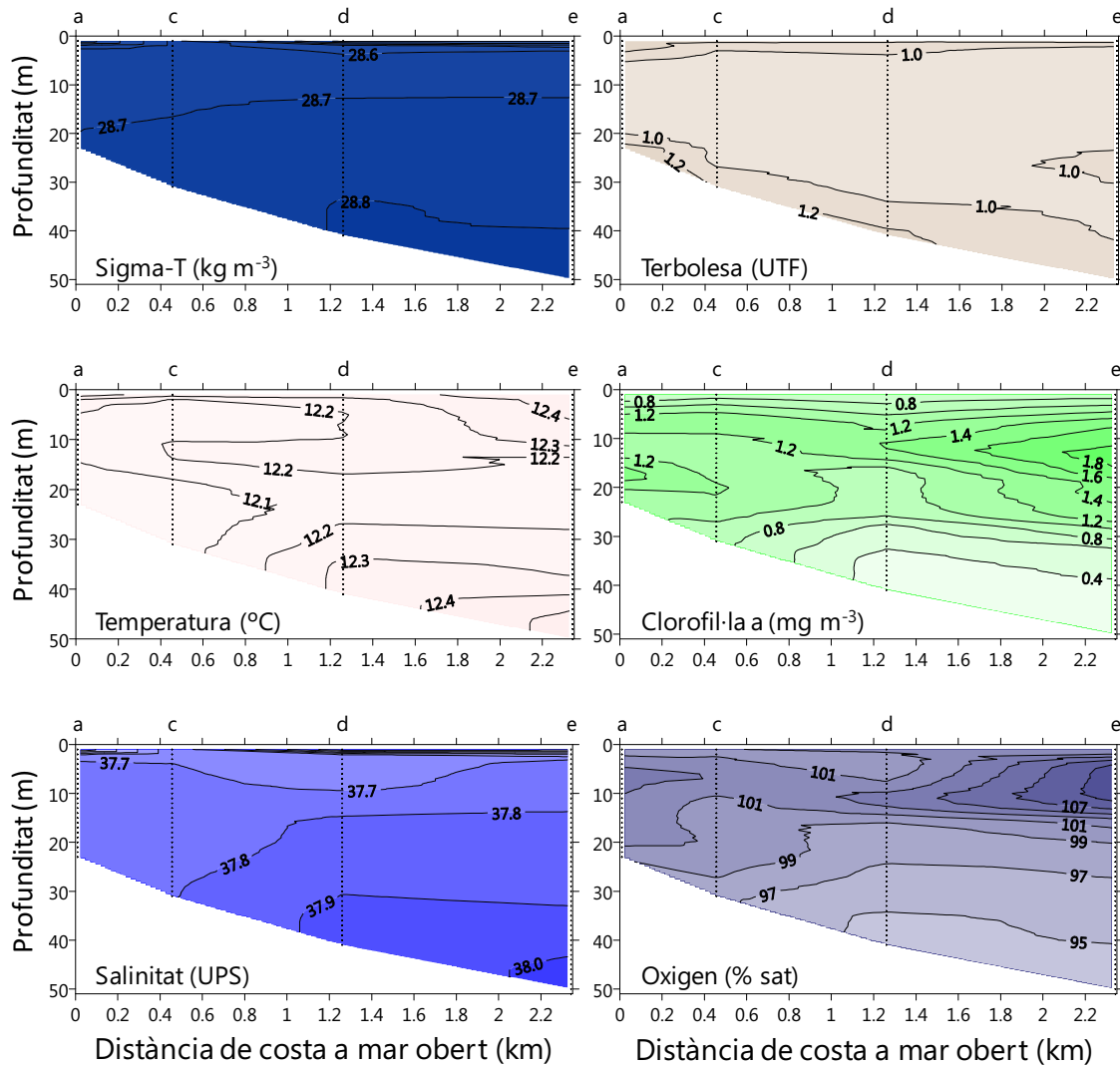
Mostreig del 11 de març del 2010



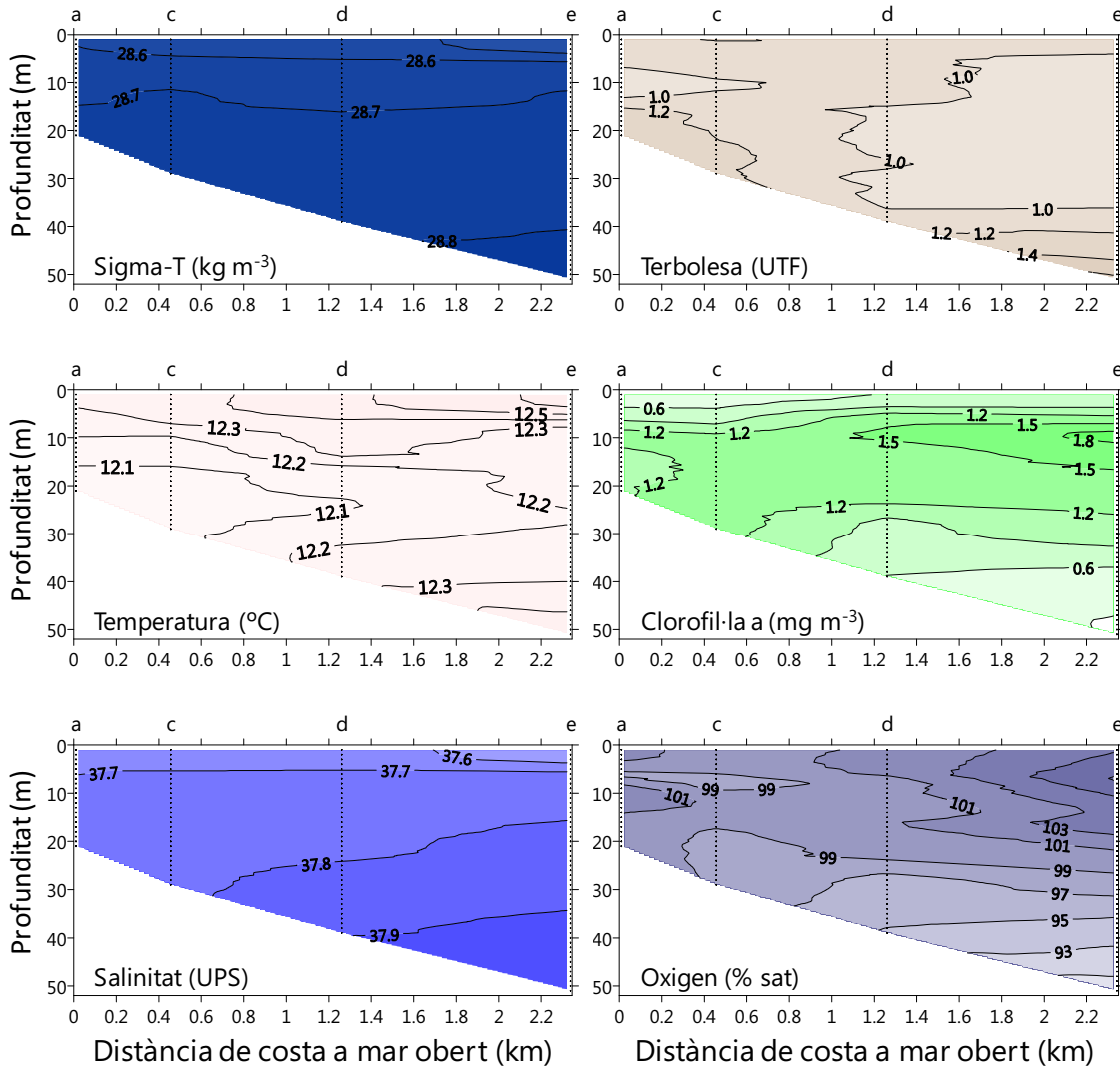
Mostreig del 17 de març del 2010



Mostreig del 23 de març del 2010



Mostreig del 26 de març del 2010



Mostreig del 13 d'abril del 2010

