Variabilidade bio-óptica no Atlântico Sul Subtropical e Pacífico Sudoeste

Natália de Moraes Rudorff¹ Milton Kampel¹ Robert Frouin²

¹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE Caixa Postal 515 - 12245-970 - São José dos Campos - SP, Brasil {nmr, <u>milton }@dsr.inpe.br</u> ²Scripps Institute of Oceanography, San Diego, La Jolla, CA, USA rfrouin@ucsd.edu

Abstract. The chlorophyll-*a* concentration (Chl*a*) of surface waters can be retrieved from space using an empirical polynomial function of the maximum band ratio (MBR), i.e., the maximum ratio of remote sensing reflectance between blue and green bands. Recent studies have revealed significant deviations in the relation between MBR and Chl*a* across the oceans. The present work aimed to access the main sources of MBR variability across the Sub-tropical South Atlantic and Southeast Pacific, using *in situ* data. The data was collected at 19 bio-optical CTD stations and 40 flow-through stations during a cruise onboard the R/V Melville, from South Africa to Chile (February-March, 2011). The MBR was derived from modeled remote sensing reflectance using absorption and backscattering measurements. Multivariate analyses were used to explain the variations with bio-optical properties and phytoplankton pigments. Chl*a* overestimations were associated to high specific phytoplankton absorption normalized by non-water absorption, and vice-versa. The overestimations occurred at stations with dominance of small picoplankton, high concentration of bacteria, and high CDM, while underestimations were in microplankton dominated waters and low CDM. The results reveal important relations of the MBR* with the specific coefficient and associated phytoplankton community structure across the different biogeographical provinces of the study region.

Palavras-chave: ocean colour, chlorophyll a, maximum band ratio, Subtropical South Atlantic and Southeastern Pacific, cor do oceano, clorophyll a, maxima razão de bandas, Atlântico Sul Subtropical e Pacífico sudoeste.

1. Introdução

A concentração de clorofila a (Cla) na camada superficial do oceano é um produto de cor do oceano usado para estudos ecológicos, de ciclos biogeoquímicos e monitoramento de mudanças climáticas. A Cla é um índice da biomassa fitoplanctônica e devido às suas propriedades de absorção nos comprimentos de onda do azul, pode ser estimada por um modelo que relaciona a razão de bandas do azul com o verde. O modelo empírico da razão máxima de bandas (RMB) OC4 (O'Reilly et al., 1998) é uma função de ajuste polinomial entre dados de Cla e a RMB (443; 490; 510/555) coletados in situ. É um modelo simples, mas que possui o melhor desempenho para a estimativa de Cla em águas Caso 1 (Morel e Prieur, 1997), comparado a modelos semi-analíticos mais complexos (Werdell et al., 2009). Há um esforço contínuo na atualização da série de dados usada neste ajuste, ampliando a cobertura global da série. No entanto, há ainda extensas áreas nos oceanos sem nenhuma amostragem, o que compromete o desempenho do modelo para estas áreas. O Atlântico Sul Subtropical e Pacífico Sudoeste compreendem regiões de grande relevância biológica e importante papel nos ciclos biogeoquímicos, mas com pouquíssimas amostragens in situ de parâmetros bioópticos e radiométricos. Este setor é composto pelas províncias biogeográficas da Zona de Ressurgência de Benguela (BEN), o Giro Subtropical (GYR), a Zona de Convergência Subtropical (ZCST), a plataforma da Patagônia (PAT) e a zona de ressurgência da costa do Chile (CC) (Longhurst, 2007). Um dos esforços prioritários dos grupos de cor do oceano são de preencher as lacunas do esforço amostral nestas regiões a fim de melhorar as estimativas

dos produtos de cor do oceano e a compreensão do papel das províncias biogeográficas nos ciclos biogeoquímicos (Werdell et al., 2009; Szeto et al., 2011).

Além dos esforços de ampliar a série de dados do OC4, estudos recentes têm revelado que a dispersão dos dados entorno do ajuste do modelo, pode estar relacionada à variabilidade de constituintes ópticos que, por sua vez, podem ser indicativos da estrutura da comunidade fitoplantônica, distribuição e tamanho das partículas e processos biogeoquímicos locais e regionais. Estas propriedades ópticas são os coeficientes específicos: de absorção do fitoplancton (a_{phy}^*) e retroespalhamento das partículas (b_{bp}^*) , normalizados pela Cla e de absorção da matéria orgânica colorida dissolvida e particulada (a_m) , normalizada pelo coeficiente de absorção total do material biogênico (a_{bio}) (Loisel et al., 2010; Szeto et al., 2011). A identificação da variabilidade destas propriedades pode auxiliar a melhorar modelos de cor do oceano, com a aplicação de ajustes específicos, assim como ser usados como *proxy* para estudar a distribuição da comunidade fitoplanctônica e processos biogeoquímicos (Szeto et a., 2011).

O a_{phy}* se refere à capacidade de absorção da clorofila a, em unidade de seção reta (m².mg⁻¹), que varia conforme a exposição das moléculas à luz. Esta exposição tem uma relação direta com a concentração de pigmentos intracelulares e a organização em cloroplastos, o que por sua vez, tem uma relação com o tamanho das células. Por exemplo, células pequenas de cianobactérias ($<2\mu m$) tem um a_{phy}^* elevado por não possuírem cloroplastos e terem baixas concentrações de pigmento intracelular, em ambientes naturais. Já células maiores de microplâncton possuem organizações celulares mais complexas de cloroplastos e geralmente possuem uma concentração de pigmentos intracelular elevada, pois ocorrem em ambientes ricos em nutrientes e com baixa penetração de luz (camada de mistura mais profunda). Nestas condições o fitoplâncton precisa produzir uma concentração de pigmentos fotossintéticos maior para ampliar a captação de luz, mas que em contrapartida provoca um efeito de sombreamento dos pigmentos, diminuindo a capacidade de absorção de cada molécula, com menor aphy*. O bp* refere-se à capacidade de retroespalhamento das partículas (direção oposta à incidência de luz). Esta propriedade não é dependente somente das células fitoplanctônicas, mas de toda a composição de partículas vivas e não vivas (e.g. vírus, bactérias, detritos, minerais, hidróssois). Como é difícil estimar a concentração total das partículas por técnicas de sensoriamento remoto, a Cla é usada como um indexador, supondo que as partículas co-variam com a comunidade fitoplanctônica. O $b_{\rm bp}^*$ vai variar principalmente com o tamanho, forma e índice de refração das partículas. Partículas pequenas esféricas e com índice de refração elevado possuem um b_{bp}^* elevado, enquanto que partículas maiores de formas mais complexas e baixo índice de refração, vão ter um espalhamento maior nas direções de incidência da luz (para frente), tendo um baixo b_{bp}^* . O a_m^* está relacionado à variação da concentração da matéria orgânica dissolvida colorida (MODC) e detritos (matéria orgânica particulada) em relação à biomassa fitoplanctônica. Há pouco tempo pensava-se que essa relação era relativamente constante com pouca variação em águas Caso 1 (sem aportes externo de rios e resuspensão). No entanto, estudos recentes tem revelado que pode-se encontrar grandes amplitudes de variação em todo oceano, por processos que ainda não são bem conhecidos (Morel e Gentili, 2009). O MODC é um produto da degradação do detritos por processos bioquímicos (decomposição biológica) e físicos (desintegração de partículas por ação de correntes e ondas). Este composto é bastante instável e sofre processos de photooxidação nas camadas superficiais do oceano. Os processos que vão regular a sua distribuição nos oceanos são portanto, de interações da comunidade microplanctônica (fito, zoo, bacterio e virioplancton) envolvendo predação, lise celular, senescência e decomposição; processos de foto-oxidação que liberam carbono para a atmosfera; e transporte de correntes, vórtices e células de ressurgência que podem trazer águas profundas e ricas em MODC para a superfície. Na zona costeira há também importantes aportes continentais de rios e resuspensão de fundo,

que lhes confere um sistema mais complexo. O detritos possui uma relação mais direta com o fitoplâncton por ser um produto de uma etapa mais inicial da degradação (mais próxima da matéria viva). O detritos e o MODC são geralmente são tratados juntos em estudos de cor do oceano porque possuem um espectro de absorção muito semelhante e difícil de separar com medidas radiométricas.

O estudo da variabilidade bio-óptica é, portanto, de grande importância tanto para avanços na aplicação de modelos de cor do oceano, como para compreender melhor a distribuição das propriedades ópticas e suas relações com a comunidade fitoplanctônica e propriedades biogeoquímicas. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo analisar a variabilidade bio-óptica no Atlântico Sul Subtropical e Pacífico Sudeste com dados *in situ*, a fim de verificar as principais fontes de variabilidade e caracterizar a sua distribuição em relação às províncias biogeográficas e os grandes ecossistemas marinhos. Para tal foram utilizados dados radiométricos, bio-ópticos e de índices da comunidade fitoplanctônica coletados em um cruzeiro científico realizado e 2011 a bordo no navio R/V Melville do *Scripps Institute of Oceanography* (SIO).

2. Metodologia

O cruzeiro MV1102 saiu da Cidade do Capo, África do Sul, em fevereiro de 2011 e chegou em Valparaíso, Chile em Março, 2011, atravessando a BEN, GST, ZCST, PAT e CC (Figura 1). Foram realizadas 19 estações CTD com coletadas de dados radiométricos, bioópticos e da comunidade fitoplanctônica na superfície e sub-superfície (1-20 m), com coletas próximo ao meio dia, horário local. Ao longo do trajeto também foram coletadas 40 estações intermediárias com o sistema de captação *flow-through* do navio com amostras de água de sub-superfície (4 m) (estações Fl). Os dados radiométricos das estações CTD foram adquiridos por meio de um radiômetro *Fieldspec Hand Held* (ASD Inc.) para medidas acima da água, e um perfilador *free-falling* HOCR (*Satlantic* Inc.) para medidas submersas. A coleta e processamento dos dados radiométricos foram de acordo com Mueller et al., (2003). As amostras de água foram coletadas com um sistema de rossetti aclopado a um *Conductivity-Temperature-Depth* (CTD) e os dados bio-opticos foram integrados na primeira profundidade óptica (1/kd – coeficiente de atenuação da luz), onde está 90% da informação obtida por sensoriamento remoto.



Figura 1. Localização das estações do MV1102 sobreposta a um mapa de Cla (mg.m⁻³) de uma composição de 8 dias (4 km) do sensor MODIS (*Moderate Resolution Spectroradiometer*) (22/02-03/03/2011). Em vermelho são as estações CTD e em do azul as Fl.

Os coeficientes de absorção foram determinados segundo o método de Mitchell (1990). A Cla foi medida pelo método fluorimétrico de Welschmeyer (1995) e a composição e os

pigmentos totais e acessórios por *High Liquid Performance Chromatography* (HPLC) de acordo com Heukelen and Thomas (2001). A concentração de bactérias heterotróficas e autotróficas foi determinada por citometria de fluxo de acordo com métodos revisados por Marie et al. (2005). As medidas de b_{bp} foram determinadas com o HydroScat 6-S (H6S) (HOBI labs Inc.) em seis bands espectrais (420, 443, 470, 510, 590 e 700 nm). Os dados foram processados de acordo com Maffione e Dana (1997) com correção para a perda de sinal por absorção no caminho óptico "correção sigma" e uso do coeficiente de retroespalhamento da água ajustada para a temperatura e salinidade média segundo Towardowski et al., (2007). Para as medidas de sub-superfície foram consideradas medidas a partir de 4-6 m a fim de evitar a influência de bolhas de superfície, e integradas até ~10m, representativa da primeira profundidade óptica. Para obter um espectro contínuo as bandas foram interpoladas com um ajuste de potência.

A reflectância de sensoriamento remoto (R_{rs}) foi obtida de duas formas: a) com as medidas radiométricas do ASD e HOCR; e b) com um modelo de transferência radiativa (MTR) usando como entrada os coeficientes de absorção (a) e retroespalhamento (b_b) totais, segundo Morel et al. (2002). :

$$R_{\rm rs}(\lambda) \approx \frac{f(\lambda)}{Q(\lambda)} \frac{t_{\rm (w,a)} t_{\rm (a,w)}}{n_w^2} \frac{b_{\rm b}(\lambda)}{a(\lambda)} \tag{1}$$

Onde f/Q é o fator ambiental e bidirecional; t é o fator de transmitância ar-água (a,w) e águaar (w,a) e n é o índice de refração da água.

O modelo OC4v6 (6ª versão) usado para estimar a Cla está expresso da seguinte forma:

$$\log_{10}(\text{Cl}a) = 0.3272 - 2.9940X + 2.7218X^2 - 1.2259X^3 - 0.5683X^4$$
(2a)

$$X = \log_{10} \left(\frac{\max[R_{rs}(443), R_{rs}(490), R_{rs}(510)]}{R_{rs}(555)} \right)$$
(2b)

Os desvios da relação média do OC4 foram determinados a partir do erro relativo (ER) da Cl*a* estimada (Cl*a*') com a Cl*a* medida (Cl*a*): Cl*a**=(Cl*a*-Cl*a*')/Cl*a*).

Os parâmetros bio-ópticos usados na análise da variabilidade bio-optica foram o $a_{phy}443^*$, $b_{bp}555^*$ (normalizados por Cla) e o a_m^* (normalizado por a_{bio}). Os índices da comunidade fitoplanctônica foram: a) as razões de pigmentos biomarcadores com a Cla (e.g. zexantina, indicador de cianobactéria; prasinoxantina, indicador de Prasinofíceas) e carotenoides fotoprotetores (CFP), indicadores de cianobactérias e fotossintetizadores (CFS) (indicadores de diatomáceas) e as frações de tamanho (pico, nano e micro) determinadas segundo Vidussi et al. (2001) (por um modelo de regressão múltipla com as razões dos pigmentos biomarcadores). O índice do bacterioplâncton usado foi a concentração de bactérias heterotróficas (HB) normalizada por Cla.

3. Resultados e Discussão

Para a análise da variabilidade bio-óptica, uma etapa inicial crucial é a determinada das incertezas envolvidas em cada parâmetro usado, a fim de verificar a qualidade do dado e se a variação é dada por fatores naturais, ou por incertezas nas medições. Os coeficientes de absorção tiveram um coeficiente de variação (CV) entre 6-15% para as réplicas analisadas, com as maiores incertezas associadas às medidas de MODC, indicando uma boa qualidade dos dados. O $b_{\rm bp}$ apresentou um baixo CV (5%) ao longo do perfil amostrado, também com uma boa estabilidade das medições (exceto para as bandas 420 e 510 nm que foram

eliminadas das análises). A R_{rs} medida pelos instrumentos e modelada pelo MTR apresentaram um diferença de 40% para as bandas do azul (412 nm), mas com R² alto de 0,87. As maiores diferenças estiveram associadas a condições adversas durante as medições, com alta variação de luminosidade, devido à cobertura de nuvens, rugosidade da superfície do mar com ventos maiores que 8 m.s⁻¹ e swell maior que 2 m. Em dias de condições favoráveis (céu claro e mar calmo) as diferenças foram de 5-10%. As razões de bandas, conseguiram suavizar estes efeitos e mesmo em condições adversas as diferenças ficaram entre 10-20% (R²=0,98). O uso de um modelo com razões de bandas é, portanto, melhor para contornar estas incertezas nas medições (Doxaran et al., 2011). De qualquer modo, o R_{rs} do MTR foi escolhido para ser usado no OC4 a fim de evitar qualquer influência de incertezas nas medições radiométricas.

A Cla determinada pelo método fluorimétrico e pelo HPLC também apresentaram diferenças elevadas com CV médio de 40%, mas R² de 0,98 denotando uma boa consistência entre os dados, com uma subestimação sistemática da Cla do HPLC em relação à Cla fluorimétrica (FCla). O principal fator que podem ter causado esta subestimação foi dos diferentes solventes usados na extração dos pigmentos. Lutz et al. (2010) encontraram uma diferença de mais de 30% associado aos diferentes solventes usados para a extração da Cla, e concluiu que o metanol 100%, usado no método fluorimétrico do presente trabalho, é bem mais eficiente que a acetona 90%, usada no HPLC. A FCla foi portanto escolhido para ser usada como índice da biomassa fitoplanctônica total e o HPLC para determinação dos pigmentos biomarcadores e determinar a estrutura da comunidade fitoplanctônica.

Quanto à distribuição dos parâmetros bio-ópticos o $a_{phy}443$ variou de 0,007-0,298 m⁻¹; o a_m443 de 0,005-0,125 m⁻¹ e $b_{bp}555$ de 0,0011-0,0043 m⁻¹. A Cl*a* variou de 0,07-5,18 mg.m⁻³. Os maiores valores de Cl*a*, $a_{phy}443$, $b_{bp}555$ e a_m443 foram nas estações meso-eutróficas da BEN, PAT e CC e os menores nas águas oligo-mesotróficas do GST (Figura 2). Os coeficientes específicos de absorção e retroespalhamento apresentaram uma distribuição inversa aos coeficientes totais, com os maiores valores de $a_{phy}443$, $b_{bp}555$ e a_m443 associados à águas de baixa Cl*a*. Os valores mínimos e máximos foram de 0,0007 e 0,019 m⁻². mg⁻¹ para o b_{bp} *; 0,024 e 0,12 m⁻². mg⁻¹ para o a_{phy} * e 0,206 e 0,675 m⁻². mg⁻¹ para o a_m *.



Figura 2: Valores médios e desvio padrão do b_{bp} (a), a_m (b) e a_{phy} (c) separado por províncias biogeográficas.

A Cl*a* estimada pelo OC4v6 apresentou um bom desempenho total com um R² de 0,88 e erro médio quadrático de 35%. Este é o limite de erro desejável para a estimativa de Cl*a* por modelos bio-ópticos (O'Reilly et al., 2009; Werdell et al., 2009). Para analisar a relação dos desvios com os coeficientes específicos, estes foram divididos em quartis de 25% dos valores maiores e 25% dos valores menores, de cada coeficiente. Os valores máximos (D2) tanto do $b_{\rm bp}^*$, $a_{\rm phy}^*$ e $a_{\rm m}^*$ tiveram uma tendência de causar uma superestimação nos valores de Cl*a* com o OC4 e os menores valores de subestimar (Figura 3). Szeto et al. (2011) e Loisel et al. (2012) encontraram a mesma relação que pode ser explicada da seguinte forma: quanto maior o $a_{\rm phy}^*$, maior a absorção nos comprimentos de onda do azul e consequentemente menor o $R_{\rm rs}$ no azul e menor a RMB (que atribui valores maiores de Cl*a*), e vice-versa. O $a_{\rm m}^*$ tem o

mesmo efeito, com aumento da absorção no azul. Já o b_{bp}^* apresenta um efeito de elevar o R_{rs} em 555 nm, diminuindo também a RMB.



Figura 3. Cla estimada pelo OC4v6 versus a Cla medida (FCla) com os quartis de máximo (D2) e mínimos (D1) do bbp* (a), am (b) e aphy* (c).

Os coeficientes específicos, por sua vez, apresentaram uma relação forte com os índices da comunidade fitoplanctônica e bacterioplâncton. O a_{phy}^* e b_{bp}^* tiveram uma correlação positiva forte com células menores de bactérias heterotróficas (0,64 e 0,87, respectivamente) e dominância de picoplâncton (0,69 e 0,73). A relação inversa ocorreu com a fração de células maiores do microplâncton (-0.59 e -0.64). O a_m^* apresentou uma variação um pouco mais independente da estrutura comunidade fitoplanctônica, denotando a complexidade dos processos envolvidos na sua distribuição (Figura 4a). Não obstante, houve uma correlação positiva significativa entre o a_m^* e b_{bp}^* (0.43).



Figura 4: a) Análise de Principais Componentes com os coeficiente específicos $(a_{phy}^*, b_{bp}^* e a^{m*})$ (em azul) e índices da comunidade fitoplanctônica como variáveis suplementares (em vermelho) (razões de pigmentos (CFP, CFS, Zea, Pras) e concentração de bactérias heterotróficas (Bac) e Prochlorococcus (Proch). b) Cl*a* medida versus a RMB com o ajuste OC4v6, separada pelas províncias biogeográficas.

A relação do a_{phy}^* com o tamanho de células já é bastante estudada e discutida na literatura, e está relacionada principalmente à concentração de pigmentos intracelulares e efeitos de sombreamento que é menor para células menores que possuem alto a_{phy}^* e viceversa (Ciotti et al., 2002). A relação do b_{bp}^* com o tamanho das partículas também esperada, mas não se sabe bem se está diretamente relacionado ao fitoplâncton, que na verdade possui uma baixa contribuição eficiência de retroespalhamento devido ao índice de refração, ou se está relacionado à co-variação de outras partículas menores como bactérias, vírus e detritos

sub-micron (<7µm) (Stramski et al., 2001). A forte correlação do b_{bp}^* com as bactérias heterotróficas pode ser um indicativo da maior contribuição deste grupo que co-variou com o picoplâncton. A relação positiva do a_m^* com o b_{bp}^* pode estar relacionado com uma maior atividade bacteriana de degradação do detritos, associada à maior concentração de bactérias heterotróficas. Não obstante, outros processos como células de ressurgência, mistura vertical e foto-oxidação também devem ter sido importantes na variabilidade do a_m^* .

Na análise da dispersão da Cl*a* estimada e modelada dividida pelas províncias biogeográficas, a Cl*a* teve uma tendência de ser superestimada nas águas oligotróficas do GST, que por sua vez esteve associado a valores altos de a_{phy}^* (0.09±02), b_{bp}^* (0.011±0.005) e a_m^* (0.51±0.11), com dominância de picoplâncton (63%) e abundância de bactérias heterotróficas. Na BEN e costa do Chile a Cl*a* foi mais subestimada devido a valores menores de a_{phy}^* (0.05±0.01) e b_{bp}^* (0.003±0.002) associados à dominância de microplâncton (47%) (e a_m^* de 0.49±0.06). Na ZCST a Cl*a* apresentou tanto sub como superestimações e esteve associado a valores mais intermediários de a_{phy}^* (0.06±0.01) e b_{bp}^* (0.004±0.001) com dominância do nanoplâncton (48%), e uma maior variação do a_m^* (0.43±0.09), provavelmente devido aos processos de mistura mais complexos da zona frontal. Na PAT a Cl*a* também apresentou tanto super e sub-estimações com um a_{phy}^* (0.06±0.001) intermediário, b_{bp}^* (0.001±0.001) baixo e a_m^* (0.31±0.7) baixo, com dominância de nanoplancton (51%) (Figura 4b).

4. Considerações finais

Os resultados do presente trabalho foram consistentes com trabalhos recentes de cor do oceano apresentando uma relação forte entre a superestimação da Cla pelo OC4 com valores mais elevados dos coeficientes de absorção e retroespalhamento específicos e vice-versa. Os valores elevados dos coeficientes foram associados à dominância de picoplâncton e abundancia de bactérias heterotróficas, enquanto que valores menores à dominância de microplâncton. A distribuição desta variabilidade foi relacionada às províncias biogeográficas da área de estudo. As zonas de ressurgência costeira da costa da África e do Chile com águas meso-eutróficas, apresentaram tendências de subestimação da Cla pelo OC4 com a dominância de microplâncton. As águas oligotróficas do GST apresentaram tendências de superestimação da Cla com dominância de picoplâncton. A ZCST e PAT apresentaram tanto super e sub-estimações com valores mais intermediários dos coeficientes associados à maior dominância de nano e microplâncton e maior variabilidade do $a_{\rm m}^*$. Estas relações podem ser usadas em trabalhos futuros para melhorar a modelagem dos produtos de cor do oceano para a área de estudo, e análises da distribuição da comunidade fitoplanctônica e processos biogeoquímicos nas províncias biogeográficas do Atlântico Sul Subtropical e Pacífico Sudoeste.

Agradecimentos

Agradecemos a todos os participantes do cruzeiro MV1102 e todas as instituições e pesquisadores envolvidos na coleta, processamento e análise dos dados: *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), INPE, SIO, Universidade de São Paulo (USP), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), *Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero* (INIDEP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal (CAPES) pela bolsa concedida à Natália M. Rudorff.

Referências Bibliográficas

Ciotti, A., A., M. Lewis, and J. Cullen. Assessment of the relationships between dominant cell size in natural phytoplankton communities and the spectral shape of the absorption coefficient, **Limnology and Oceanography**, 47(2) 404–417, 2002.

Dana R. A. and Maffione, D. R., Instruments and methods for measuring the backward-scattering coefficient of ocean waters, **Applied Optics**, vol 36 (24) 6057-67, 1997.

Heukelen L. V. and Thomas, C. S., Computer-assisted high-performance liquid chromatography method development with applications to the isolation and analysis of phytoplankton pigments, **Journal of Chromatography**, 910, 31-49, 2001.

Loisel, H., Lubac, B., Dessailly, D., Duforet-Gaurier, L., Vantrepotte. V., Effect of inherent optical properties variability on the chlorophyll retrieval from ocean color remote sensing: an in situ approach, **Optical Express**, 18 (20) 20949-59, 2010.

Longhurst, A., Ecological geography of the sea, 2nd ed., Academic Press, 2007.

Lutz, V., Segura, V., Dogliotti, A. I., Gagliardini, D. A., Bianchi, A. A., Balestrini C. F., Primary production in the Argentine Sea during spring estimated by field and satellite models, **Journal of Plankton Research**, 32 (2) 181-195, 2010.

Marie, D., Simon, D., N., Vaulot, D., **Phytoplankton cell counting by flow cytometry**, In R. A. Andersen. (eds), Algal Culturing Techniques. Academic Press, Elsevier, San Diego, California, pp. 253–267, 2005.

Mitchell, B.G., Algorithms for determining the absorption coefficient of aquatic particulates using the quantitative filter technique (QFT), **Ocean Optics X**. 137-148, (1990).

Morel A. and Prieur, L., Analysis of variations in ocean color, **Limnology and Oceanography**, 22(4), 709-722, 1997.

Morel. A., Antoine, D., Gentili, B., Bidirectional reflectance of oceanic waters: accounting for Raman emission and varying particle scattering phase function, **Applied Opt**. 41 (30), 6289-6306, 2002.

Morel, A., and Gentili, B., The dissolved yellow substance and the shades of blue in the Mediterranean Sea, **Biogeosciences**, 6(11), 2625–2636, 2009.

Mueller, J. L., et al., **Ocean Optics Protocols For Satellite Ocean Color Sensor Validation**, Revision 4, Volume III, 78p. National Aeronautical and Space administration, Goddard Space Flight Space Center, Greenbelt, Maryland 20771, January, 2003.

O'Reilly, J. E., Maritorena, S., Mitchell, B. G., Siegel, D. A., Carder, K. L., Garver, S. A., Kahru, M., and McClain C. R., Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS, **Journal of Geophysical Research**, 103(C11), 24,937–24,953, 1998.

Szeto, M., Werdell, J., Moore, T. S., and Campbell. J. W., Are the world's oceans optically different?, Journal of Geophysical Research, 116, 1-14, 2011.

Stramski, D., Boss, D., E. Bogucki, D., and Voss, K. J., The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean, **Progress in Oceanography**, 61, 27–56, 2004.

Twardowski, M. S., Claustre, H., Freeman, S. A., Stramski, D., Huot, Y, Optical backscattering properties of the "clearest" natural waters, **Biogeosciences**, 4, 1041–1058, 2007.

Vidussi, F., Claustre, F., H., Manca, B. B., Luchetta, A. and Marty, J. C., Phytoplankton pigment distribution in relation to upper thermocline circulation in the eastern Mediterranean Sea during winter, **Journal of Geophysical Research**, 106(C9), 19,939–19,956, 2001.

Werdell, P. J., Bailey, S. W., Franz, B.A., Harding, L. W., Feldman, G. C. and Mcclain, C. R. Regional and seasonal variability of chlorophyll a in Chesapeake Bay as observed by SeaWiFS and MODIS Aqua, **Remote Sensing of the Environment**, 113(6), 1319.1330, 2009.

Welschmeyer, N., Fluorometric chlorophyll a analysis in presence of Chlorophyllb and pheopigments, Limnology and Oceanography. 39 (8) 1985-1992, 1994.