



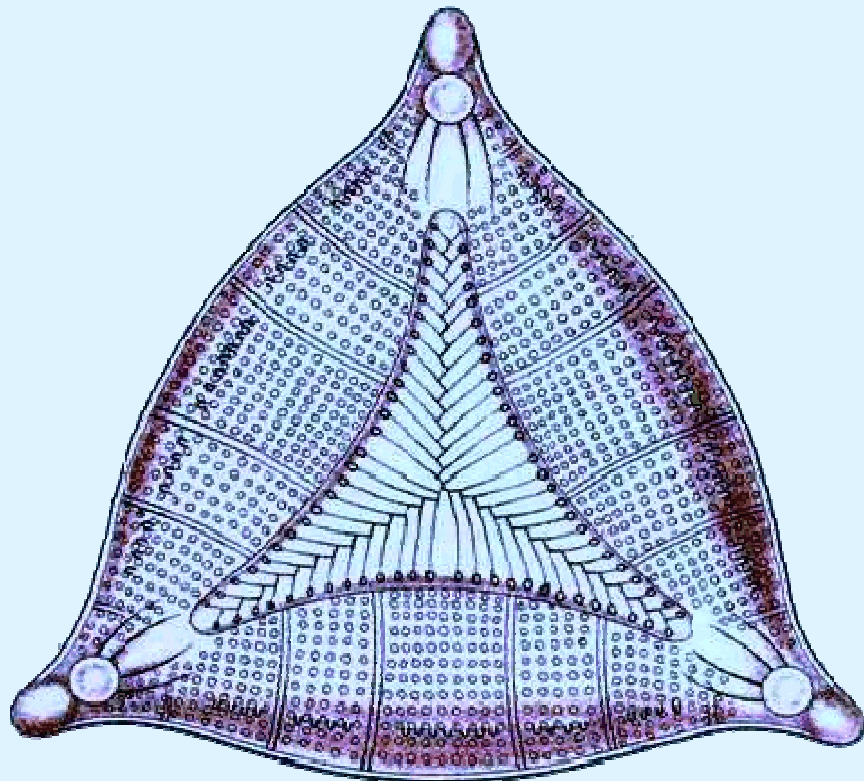
Relació entre la distribució de nutrients i oxigen dissolt i la composició elemental del fitoplàncton a la Mar Catalana (N – O Mar Mediterrània)

Memòria presentada per optar al grau de Doctora en Ciències del Mar
per la Universitat Politècnica de Catalunya per

Mariona Segura i Noguera

Vist - i - plau de la directora de tesi

Dra. Dolors Blasco Font de Rubinat
Investigadora Científica, CSIC



Capítol 2.

Rangs de concentració de nutrients,
oxigen dissolt i clorofil·la *a*
a la Mar Catalana.

Caracterització de les masses d'aigua
i estequiometria

Capítol 2. Rangs de concentració de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a* a la Mar Catalana. Caracterització de les masses d'aigua i estequiometria

2.1 Rangs de concentració a la Mar Catalana

2.1.1 Fosfat

A la superfície de la Mar Catalana, la concentració mitjana de fosfat és de 0,08 – 0,09 μM (Fig. 2.1). Aquesta concentració es manté aproximadament constant fins a 50 m de profunditat, i a partir d'aquí augmenta fins a 0,4 μM a 500 m de profunditat. L'increment de fosfat entre 50 i 120 – 150 m és de 0,002 $\mu\text{M}/\text{m}$, i des de 120 fins a 400 m l'increment en fosfat és més lent (0,0006 $\mu\text{M}/\text{m}$). Des de 400 – 500 m fins al final de la columna d'aigua la concentració de fosfat varia al voltant de 0,41 μM , sense superar el valor de la precisió del mètode (0,02 μM , Taula 1.11), incloent el lleuger màxim entre 600 i 800 m de profunditat (Fig. 2.1). La Taula 2.1 conté els valors mitjans de fosfat segons la profunditat de la columna d'aigua, així com els rangs de concentració a la Mar Catalana, per estacions amb profunditat màxima superior (talús i mar obert) o inferior (plataforma continental) a 200 m.

Del total de dades disponibles, el 92 % es troben dins dels rangs de la Taula 2.1, el 7 % es troben fora dels rangs en estacions de mar obert i l'1 % restant també fora dels rangs en estacions de plataforma. En estacions de mar obert, la majoria de valors que no pertanyen al rang (10 % del total de dades per aquestes estacions) es troben per sobre del límit superior, especialment per sota de 500 m de profunditat (és a dir, per sobre de 0,5 μM , Taula 2.1). En estacions de la plataforma, el 96 % de les dades estan incloses dins del rang de concentracions descrit.

Tot i que s'ha comprovat que la congelació de les mostres de nutrients pot comportar un lleuger augment en la concentració de fosfat i de la variabilitat entre rèpliques (Taula 1.10), les proporcions de les dades que es troben dins i fora dels rangs són similars entre les analitzades a bord (9,8 %) i les congelades (8 %). A més, al contrari del que esperariem degut a l'efecte de la congelació, hi ha més dades provinents de mostres congelades amb concentracions per sota dels rangs (5,6 %) que per sobre dels rangs (2,3 %). Respecte les dades fosfat extretes dels Atles (MEDATLAS i MATER), 6,6 % de les dades es troben fora dels rangs establerts

En estacions de plataforma, la majoria de valors fora del rang també estan per sobre del límit superior i es situen a la proximitat de la desembocadura del Delta de l'Ebre i davant de la costa davant de la ciutat de Barcelona, mentre que en estacions de mar obert no hi ha un patró clar de distribució de valors fora de rang, excepte que sembla que els valors per sota del rang s'acumulen a la zona de talús.

El rang de concentracions inicial per estacions d'hivern (grau d'estratificació 1) estan inclosos en els rangs generals per a tot l'any, així que no és necessari estudiar un rang específic per aquest nutrient en aquesta època de l'any.

Taula 2.1 Rangs de fosfat (μM) a la Mar Catalana. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,09	0,30	0,37	357	90,2
2	5	0,00	0,00	0,08	0,30	0,37	449	93,5
3	10	0,00	0,00	0,09	0,31	0,39	298	87,9
4	20	0,00	0,00	0,08	0,30	0,37	472	90,1
5	30	0,00	0,00	0,08	0,29	0,36	498	92,6
6	40	0,00	0,00	0,09	0,30	0,37	497	90,5
7	50	0,00	0,00	0,08	0,29	0,36	486	92,6
8	60	0,00	0,00	0,10	0,34	0,41	407	90,4
9	80	0,00	0,00	0,12	0,36	0,44	896	89,3
10	100	0,00	0,00	0,16	0,42	0,51	809	89,8
11	120	0,00	0,06	0,24	0,43	0,52	300	90,6
12	160	0,00	0,06	0,25	0,44	0,54	368	89,3
13	200	0,03	0,10	0,29	0,49	0,58	527	89,5
14	250		0,13	0,31	0,50		195	88,6
15	300		0,17	0,34	0,52		289	79,8
16	400		0,28	0,40	0,51		339	73,4
17	500		0,30	0,41	0,52		205	67,4
18	600		0,32	0,42	0,52		191	79,9
19	800		0,31	0,42	0,52		196	81,3
20	1000		0,30	0,40	0,50		128	71,1
21	1200		0,29	0,39	0,49		37	82,2
22	1400		0,32	0,41	0,50		16	55,2
23	1600		0,31	0,40	0,50		49	83,1
24	1800		0,30	0,40	0,49		22	91,7
25	2000		0,29	0,39	0,48		39	90,7
26	2500		0,31	0,40	0,50		21	100,0
17-26	≥ 500		0,31	0,41	0,51		904	76,3
Total							8091	87,3

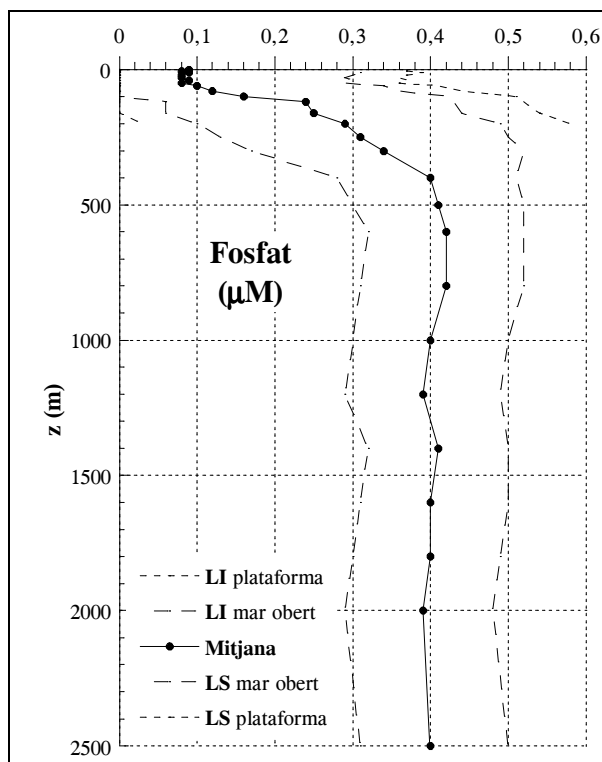


Figura 2.1 Perfil de concentració de fosfat (μM) a la columna d'aigua. $n = 8091$. Línia contínua: mitjana; línies discontinües: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: límit per estacions costaneres (fons ≤ 200 m). LI: límit inferior del rang; LS: límit superior del rang.

2.1.2 Nitrat

Les concentracions mitjanes de nitrat des de la superfície fins a 30 m de profunditat a la Mar Catalana es troben al voltant de $0,2 \mu\text{M}$ (Fig. 2.2). A partir d'aquesta profunditat augmenten de manera bastant abrupta ($0,07 \mu\text{M/m}$), formant l'anomenada nitracлина (profunditat a la que comença a augmentar de concentració el nitrat), fins a 120 metres. Posteriorment l'augment és més suau fins a 300 m de profunditat ($0,014 \mu\text{M/m}$), arribant a la concentració de $7,75 \mu\text{M}$. Des de 500 m fins al fons de la columna d'aigua, la concentració es manté constant al voltant del mateix valor, amb una concentració mitjana de $8,76 \mu\text{M}$ (Fig. 2.2). La desviació estàndard dels valors mitjans entre 600 m i el fons de la columna d'aigua és inferior a la precisió del mètode ($0,11 \mu\text{M}$, Taula 1.11). No s'observa cap màxim de concentració a profunditats intermèdies (500 – 1000 m).

Les baixes concentracions mitjanes de nitrat superficials no reflecteixen la situació d'hivern, on les concentracions de nitrat augmenten per sobre del límit superior dels rangs. Per això, el perfil de nitrat per l'hivern s'ha establert amb estacions de coeficient d'estratificació 1, i com a resultat les concentracions superficials són força més elevades que la mitjana anterior, amb valors propers a $1 \mu\text{M}$ en els primers metres superficials, i augmenta en profunditat fins a 300 m de manera més gradual i suau que el descrit per la resta de l'any ($0,021 \mu\text{M/m}$, $R^2 = 0,9876$ entre 0 i 300 m) i arribant a la mateixa concentració en aigües profundes que en el perfil general (Fig. 2.2). Els valors mitjans i els rangs usuals de nitrat a la Mar Catalana es troben a la Taula 2.2 i a la Taula 2.3 per hivern.

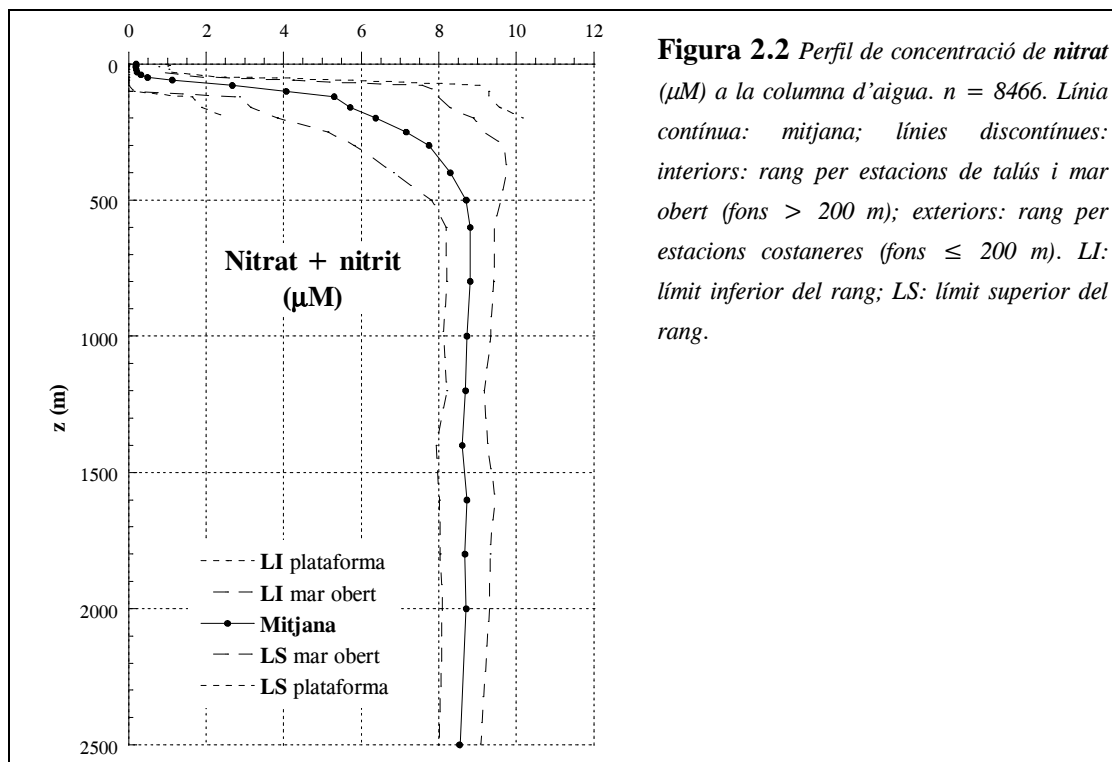
Del total de dades disponibles, el 89 % han estat incloses en els rangs. De l'11 % de dades fora dels rangs, un 90% correspon a estacions de mar obert i el 10 % restant a estacions de plataforma. En estacions de mar obert, la majoria de valors que no pertanyen al rang de concentracions establert (13 % del total de dades per aquestes estacions) es troben per sota del límit inferior, des de 250 m fins al fons de la columna d'aigua. En estacions de la plataforma, el 96 % de les dades estan compreses dins del rang establert de concentracions. L'època de l'any en que més dades han quedat per fora del rang ha estat l'hivern, tant en estacions a mar obert com a la plataforma continental.

Les proporcions de dades acceptades com a vàlides i marcades provinents de campanyes dels Atles, analitzades a bord i congelades són bastant diferents: el 15,6 % de les dades provinents de MEDATLAS i MATER no es troben incloses en els rangs calculats com a normals; per campanyes on els nutrients s'analitzaven a bord la proporció de dades fora del rang ha estat del 7,4 %, mentre que en les dades de mostres congelades les dades fora de rang han estat el 22,0 %. En els tres casos, la proporció de dades per sobre i per sota dels rangs és molt similar.

A la plataforma continental, les dades que superen els rangs establerts es troben principalment vora de la desembocadura del Delta de l'Ebre. Fora de la plataforma, davant de la ciutat de Tarragona, on comença a eixamplar-se la plataforma, hi ha una acumulació de dades per sota del rang a la zona des de la superfície fins al final del talús, que corresponen a 6 campanyes diferents (Fronts 89, Meso 95, Fans 1 (1996), Fans 2 i 3 (1997) i Caco 1 i 2 (2001)).

Taula 2.2 Rangs de nítrat (μM) a la Mar Catalana. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,19	0,76	0,95	234	93,2
2	5	0,00	0,00	0,20	0,84	1,06	471	84,1
3	10	0,00	0,00	0,18	0,78	0,98	342	94,5
4	20	0,00	0,00	0,19	0,82	1,04	512	88,0
5	30	0,00	0,00	0,21	0,86	1,07	483	88,8
6	40	0,00	0,00	0,32	1,35	1,69	527	80,8
7	50	0,00	0,00	0,48	1,98	2,49	457	82,2
8	60	0,00	0,00	1,13	4,26	5,30	550	82,5
9	80	0,00	0,00	2,67	7,58	9,14	1107	91,5
10	100	0,00	0,14	4,06	7,99	9,29	853	84,7
11	120	1,64	2,86	5,30	7,99	9,29	334	85,9
12	160	1,88	3,16	5,72	8,28	9,56	343	84,5
13	200	2,57	3,84	6,37	8,90	10,17	483	79,3
14	250		5,14	7,16	9,17		153	84,1
15	300		5,82	7,75	9,68		330	81,7
16	400		6,84	8,29	9,75		345	75,8
17	500		7,82	8,71	9,60		272	72,9
18	600		8,19	8,81	9,43		119	52,9
19	800		8,20	8,81	9,41		194	73,2
20	1000		8,12	8,73	9,34		169	69,0
21	1200		8,20	8,69	9,17		33	66,0
22	1400		7,94	8,60	9,26		27	81,8
23	1600		8,02	8,73	9,44		56	67,5
24	1800		8,04	8,68	9,33		20	76,9
25	2000		8,09	8,70	9,31		35	79,5
26	2500		8,00	8,53	9,07		17	89,5
17-26	≥ 500		8,12	8,76	9,41		920	67,5
Total							8466	83



Taula 2.3 Rang de nítrat (μM) a la Mar Catalana a l'hivern. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,89	3,58	4,48	49	100,0
2	5	0,00	0,00	1,15	3,47	4,25	103	78,6
3	10	0,00	0,00	0,86	3,31	4,12	48	96,0
4	20	0,00	0,00	1,06	3,40	4,18	94	75,2
5	30	0,00	0,00	1,43	3,62	4,35	65	85,5
6	40	0,00	0,00	1,65	3,94	4,71	105	68,6
7	50	0,00	0,00	1,28	3,04	3,63	35	85,4
8	60	0,00	0,00	2,14	4,69	5,54	99	77,3
9	80	0,00	0,00	2,41	4,83	5,64	121	68,4
10	100	0,00	0,75	2,99	5,24	5,99	102	60,4
11	120	0,00	1,10	3,48	5,85	7,04	17	58,6
12	160	1,33	2,28	4,20	6,12	7,08	51	63,0
13	200	3,13	3,79	5,12	6,45	7,11	53	41,1
14	250		3,91	5,62	7,32		20	57,1
15	300		5,28	7,14	8,99		51	53,1
16	400		6,75	8,08	9,41		77	68,1
17	500		7,63	8,46	9,29		45	52,3
18	600		7,22	8,23	9,25		11	26,2
19	800		8,18	8,67	9,16		25	48,1
20	1000		8,11	8,53	8,96		29	45,3
21	1200		8,32	8,59	8,85		12	75,0
22	1400		8,17	8,41	8,64		5	62,5
23	1600		8,00	8,41	8,82		9	40,9
24	1800							
25	2000		8,01	8,47	8,93		4	36,4
26	2500		7,96	8,55	9,14		4	66,7
17-26	≥ 500		8,11	8,58	9,05		131	42,3
Total							1234	65,2

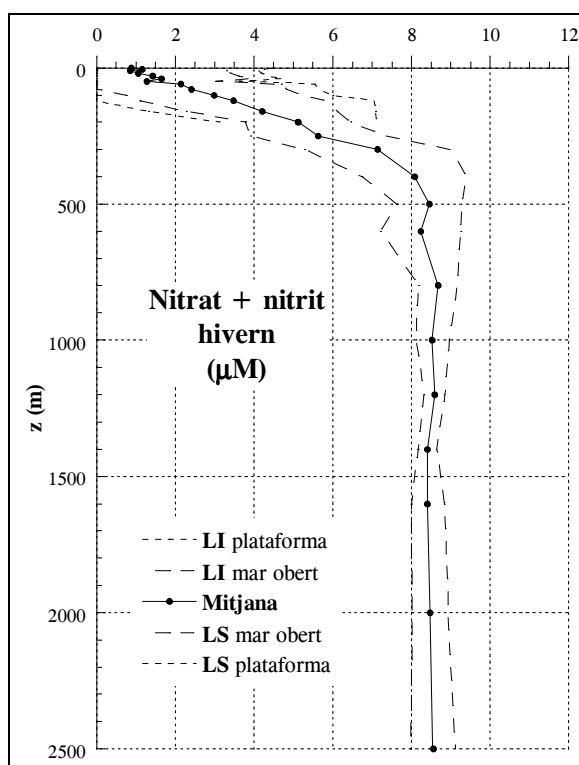


Figura 2.3 Perfil de concentració de nítrat (μM) a la columna d'aigua en l'època de màxima intensitat de barreja vertical. $n = 1234$. Línia contínua: mitjana; línies discontinúes: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: rang per estacions costaneres (fons ≤ 200 m). LI: límit inferior del rang; LS: límit superior del rang.

2.1.3 Nitrit

La concentració superficial de nitrit (0 – 30 m) es troba al voltant de 0,04 – 0,06 μM (Fig. 2.4). Aquesta concentració augmenta fins arribar a un màxim de 0,13 μM entre 60 i 80 m. L'increment de nitrit entre 30 m i el màxim és de 0,0025 $\mu\text{M}/\text{m}$. Des del màxim de nitrit fins a 120 m, la disminució de nitrit és ràpida (- 0,0013 $\mu\text{M}/\text{m}$) i entre 120 i 250 és més lenta (- 0,0002 $\mu\text{M}/\text{m}$). A partir de 250 m de profunditat i fins al final de la columna d'aigua, la concentració de nitrit es manté al voltant de 0,04 μM (Taula 2.4 i Fig. 2.4).

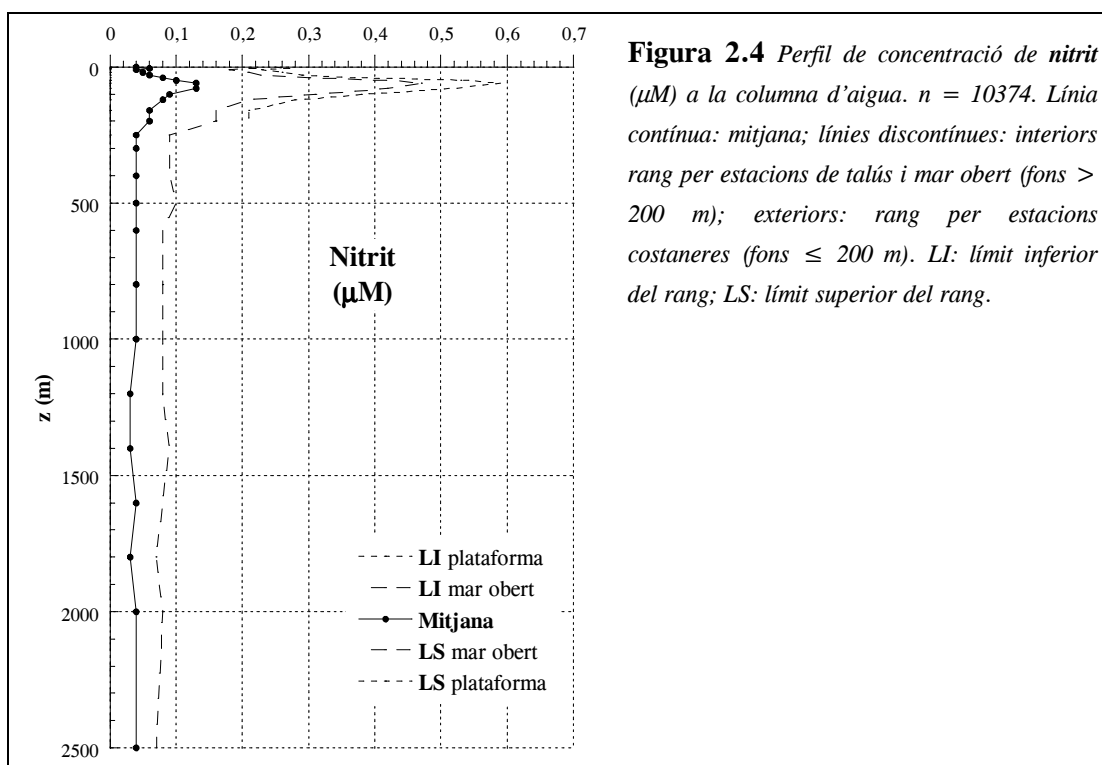
A l'hivern el perfil de concentració de nitrit en profunditat és similar al de la resta de l'any, però la concentració en superfície és més alta (0,11 μM) i el valor màxim, que s'assoleix als 50 m, és el doble (0,27 μM) que a les altres estacions de l'any (Taula 2.5 i Fig. 2.5). En aquesta època de l'any, l'augment de la concentració de nitrit entre la superfície i el màxim (0 – 50 m) és més ràpid que per la resta de l'any (0,003 $\mu\text{M}/\text{m}$), i té el mateix valor que el que pren la disminució des del màxim fins a 80 m. Des de 80 m fins a 250 m de profunditat, la disminució de la concentració nitrit amb la profunditat és de - 0,0007 $\mu\text{M}/\text{m}$.

De totes les dades estudiades, el 91,4 % estan incloses dins del rang definit de nitrit a la Mar Catalana, un 7,1 % a dades estan fora de rang en estacions de mar obert i un 1,4 % estan fora de rang en estacions de la plataforma continental. La majoria de les dades fora de rang es troben per sota de 200 m de profunditat i pertanyen a l'hivern i a la primavera (grau d'estratificació 1 i 2), tant en estacions de plataforma com en estacions de mar obert. S'han marcat com a valors fora de rang el 3 % de les dades extrems dels Atles, el 6 % de les mostres que havien estat congelades i el 12 % de mostres analitzades a bord.

Les estacions de la plataforma continental que tenen concentracions de nitrit fora dels rangs definits s'agrupen principalment a la vora de la desembocadura del Delta de l'Ebre i davant de les ciutats de Barcelona i de Palma. A mar obert les dades fora de rang es troben molt disperses, però a l'interior dels canyons submarins es poden observar varies estacions oceanogràfiques amb concentracions altes de nitrats.

Taula 2.4 Rangos de nítrit (μM) a la Mar Catalana. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,04	0,19	0,25	370	96,6
2	5	0,00	0,00	0,06	0,22	0,27	591	94,6
3	10	0,00	0,00	0,04	0,18	0,23	359	96,8
4	20	0,00	0,00	0,05	0,21	0,26	576	93,2
5	30	0,00	0,00	0,06	0,23	0,29	628	94,4
6	40	0,00	0,00	0,08	0,30	0,37	639	95,8
7	50	0,00	0,00	0,10	0,42	0,53	653	97,3
8	60	0,00	0,00	0,13	0,47	0,59	575	96,5
9	80	0,00	0,00	0,13	0,42	0,52	1210	93,9
10	100	0,00	0,00	0,09	0,31	0,38	1039	93,6
11	120	0,00	0,00	0,08	0,21	0,28	399	95,2
12	160	0,00	0,00	0,06	0,16	0,21	475	94,2
13	200	0,00	0,00	0,06	0,16	0,21	605	89,4
14	250		0,00	0,04	0,09		246	89,1
15	300		0,00	0,04	0,09		376	83,0
16	400		0,00	0,04	0,09		443	87,5
17	500		0,00	0,04	0,10		337	78,4
18	600		0,00	0,04	0,08		230	79,0
19	800		0,00	0,04	0,08		243	77,4
20	1000		0,00	0,04	0,08		183	71,8
21	1200		0,00	0,03	0,08		42	80,8
22	1400		0,00	0,03	0,09		22	66,7
23	1600		0,00	0,04	0,08		60	73,2
24	1800		0,00	0,03	0,07		17	65,4
25	2000		0,00	0,04	0,08		40	90,9
26	2500		0,00	0,04	0,07		16	84,2
17-26	≥ 500		0,00	0,04	0,08		1164	75,3
Total							10374	91,2



Taula 2.5 Rangs de *nitrit* (μM) a la Mar Catalana a l'hivern. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,11	0,38	0,47	45	91,8
2	5	0,00	0,00	0,10	0,31	0,38	137	95,8
3	10	0,00	0,00	0,14	0,50	0,62	48	100,0
4	20	0,00	0,00	0,15	0,46	0,56	116	93,5
5	30	0,00	0,00	0,17	0,46	0,56	62	84,9
6	40	0,00	0,00	0,19	0,45	0,53	129	83,8
7	50	0,00	0,00	0,27	0,59	0,69	34	82,9
8	60	0,00	0,00	0,20	0,51	0,61	101	84,9
9	80	0,00	0,00	0,17	0,38	0,45	127	73,0
10	100	0,00	0,00	0,15	0,36	0,43	140	82,8
11	120	0,00	0,00	0,15	0,33	0,42	30	90,9
12	160	0,00	0,00	0,12	0,26	0,33	85	94,4
13	200	0,00	0,00	0,10	0,28	0,37	99	78,0
14	250		0,00	0,05	0,11		42	87,5
15	300		0,00	0,04	0,10		90	87,4
16	400		0,00	0,02	0,07		95	79,8
17	500		0,00	0,03	0,08		87	87,9
18	600		0,00	0,02	0,07		39	79,6
19	800		0,00	0,02	0,07		49	83,1
20	1000		0,00	0,02	0,06		54	84,4
21	1200		0,00	0,01	0,03		16	100,0
22	1400		0,00	0,02	0,05		5	100,0
23	1600		0,00	0,02	0,05		17	77,3
24	1800		0,00	0,03	0,07		3	75,0
25	2000		0,00	0,02	0,06		9	81,8
26	2500		0,00	0,03	0,05		4	66,7
17-26	≥ 500		0,00	0,02	0,06		271	80,9
Total							1663	85,3

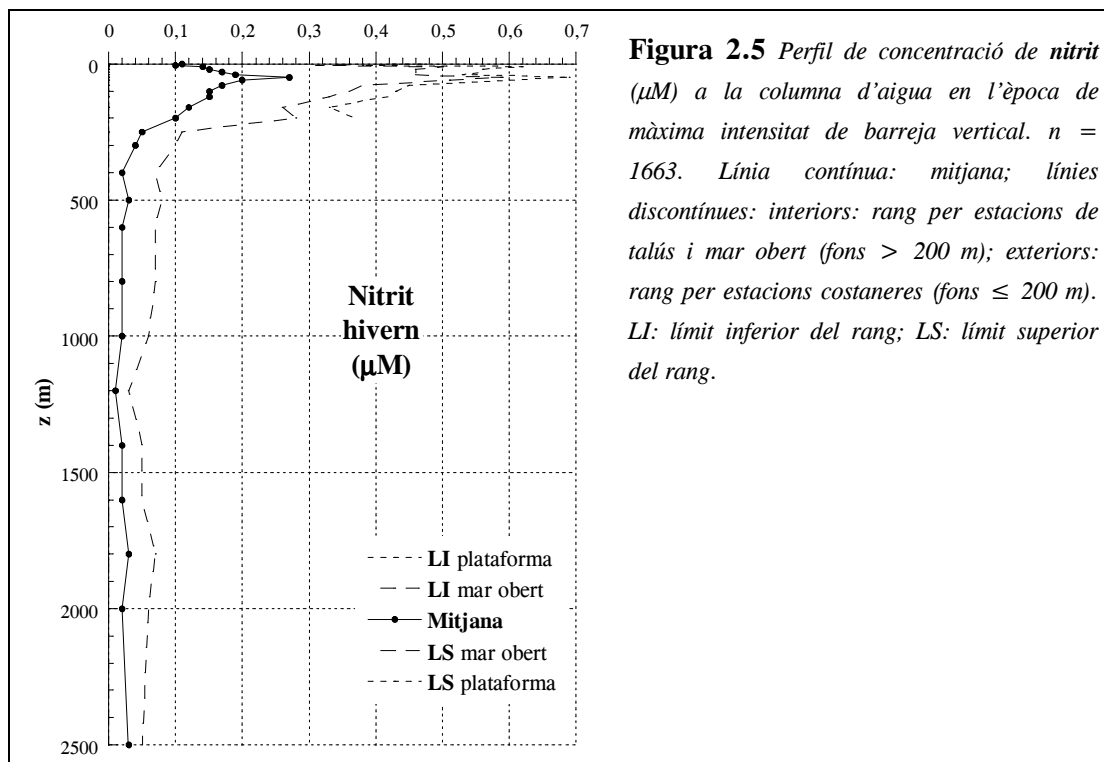


Figura 2.5 Perfil de concentració de *nitrit* (μM) a la columna d'aigua en l'època de màxima intensitat de barreja vertical. n = 1663. Línia contínua: mitjana; línies discontinües: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: rang per estacions costaneres (fons \leq 200 m). LI: límit inferior del rang; LS: límit superior del rang.

2.1.4 Amoni

La concentració d'amoni des de la superfície fins a 150 m de profunditat es troba entre 0,2 i 0,3 μM (Fig. 2.6). A partir d'aquí la tendència és la d'augmentar fins a superar els 0,5 μM a partir de 500 m de profunditat (Fig. 2.6 i Taula 2.6). En època de màxima intensitat de barreja vertical, la concentració superficial d'amoni és més elevada que a la resta de l'any, amb valors al voltant d'1 μM a partir de 30 m fins 500 m de profunditat (Fig. 2.7 i Taula 2.7). La descripció del perfil de concentració d'hivern només es pot prendre com una aproximació, ja que el nombre de dades és massa reduït com per poder fer una generalització. Com ja s'ha explicat anteriorment, només s'han fet servir dades d'amoni provinents de mostres no congelades per establir el rang de concentració per aquest nutrient, però malauradament per sota de 500 m de profunditat només es disposa de mostres no congelades a la primavera (grau d'estratificació 2). No s'ha volgut generalitzar el valor de concentració mitjana d'amoni de només una estació de l'any, per això només s'ha estudiat el perfil d'amoni fins a 500 m de profunditat.

Del total de dades de concentració d'amoni, el 74 % es troba dins dels rangs descrits a les Taules 2.6 i 2.7. Aquesta proporció és la més baixa de totes les variables oceanogràfiques estudiades. Del 26 % de dades fora dels rangs, la majoria es troben a mar obert (22 % del total de dades per aquesta zona). El 57 % de les dades de la plataforma continental es troba dins dels rangs i el 43 % restant prenen valors més elevats que els descrits a les Taules 2.6 i 2.7. Tant a mar obert com a la plataforma continental, la majoria de dades fora de rang corresponen campanyes fetes a la tardor, seguides per la primavera i l'estiu.

De les dades extretes dels Atles, un 43 % queden fora dels rangs establerts. El 17 % de les dades analitzades a bord també estan fora dels rangs, mentre que les dades fora dels rangs de mostres prèviament congelades augmenta fins a un 35 %.

La majoria de dades fora de rang es situen en els 200 m superficials i es distribueixen per tota la plataforma continental. A mar obert les dades fora de rang també es troben molt disperses, sense deixar entreveure zones on la freqüència d'aparició de valors fora de rang sigui més evident.

Taula 2.6 Rangs d'amoní (μM) a la Mar Catalana. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,27	0,81	1,00	101	73,7
2	5	0,00	0,00	0,15	0,51	0,63	61	100,0
3	10	0,00	0,00	0,32	1,00	1,23	114	82,6
4	20	0,00	0,00	0,25	0,88	1,08	107	77,5
5	30	0,00	0,00	0,29	0,95	1,16	116	79,5
6	40	0,00	0,00	0,26	0,79	0,97	100	65,4
7	50	0,00	0,00	0,22	0,72	0,88	142	75,5
8	60	0,00	0,00	0,20	0,67	0,83	139	73,2
9	80	0,00	0,00	0,21	0,69	0,84	250	72,9
10	100	0,00	0,00	0,20	0,70	0,87	181	74,8
11	120	0,00	0,00	0,21	0,52	0,68	79	73,8
12	160	0,00	0,00	0,18	0,50	0,66	59	80,8
13	200		0,00	0,25	0,63		69	64,5
14	250		0,00	0,38	1,01		21	100,0
15	300		0,00	0,52	1,07		38	70,4
16	400		0,00	0,36	0,92		46	85,2
17	500		0,04	0,56	1,09		29	64,4
18	600		0,00	0,66	1,36		6	100,0
19	800		0,00	0,59	1,19		12	92,3
20	1000		0,04	0,58	1,13		13	100,0
21	1200							
22	1400		0,00	0,60	1,40		5	100,0
23	1600		0,00	0,66	1,34		7	100,0
24	1800		0,87	0,97	1,06		2	100,0
25	2000			0,95				
26	2500						1	100,0
Total							1698	75,7

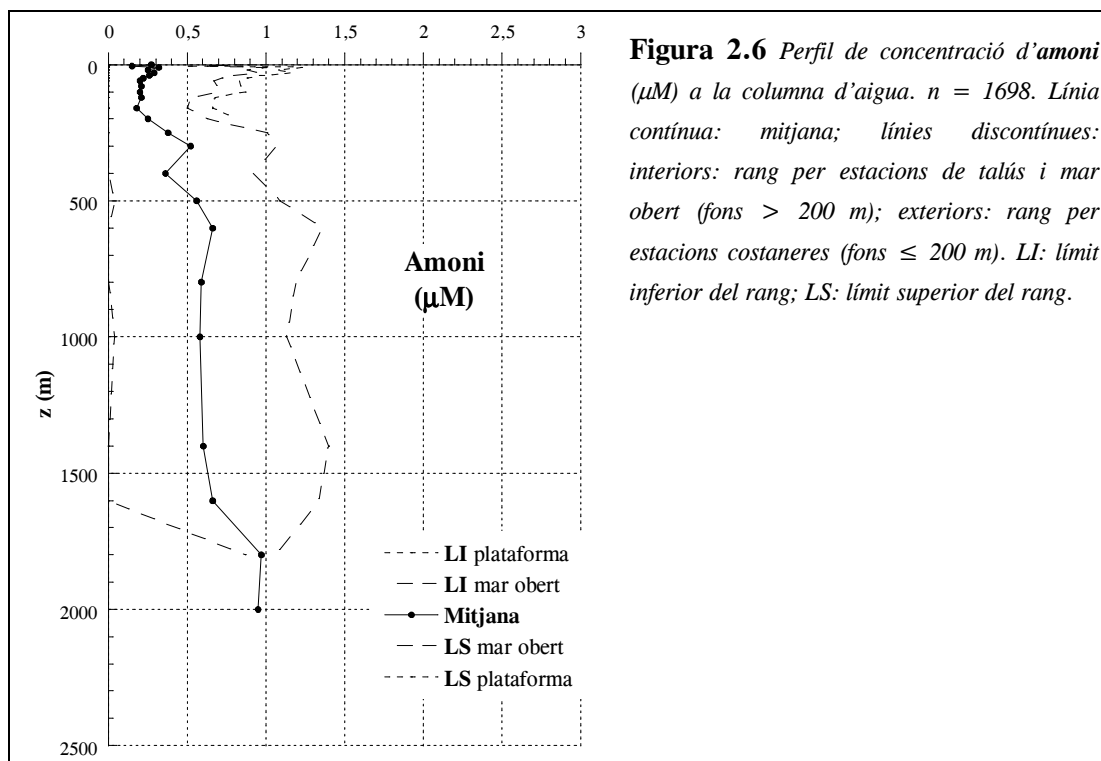
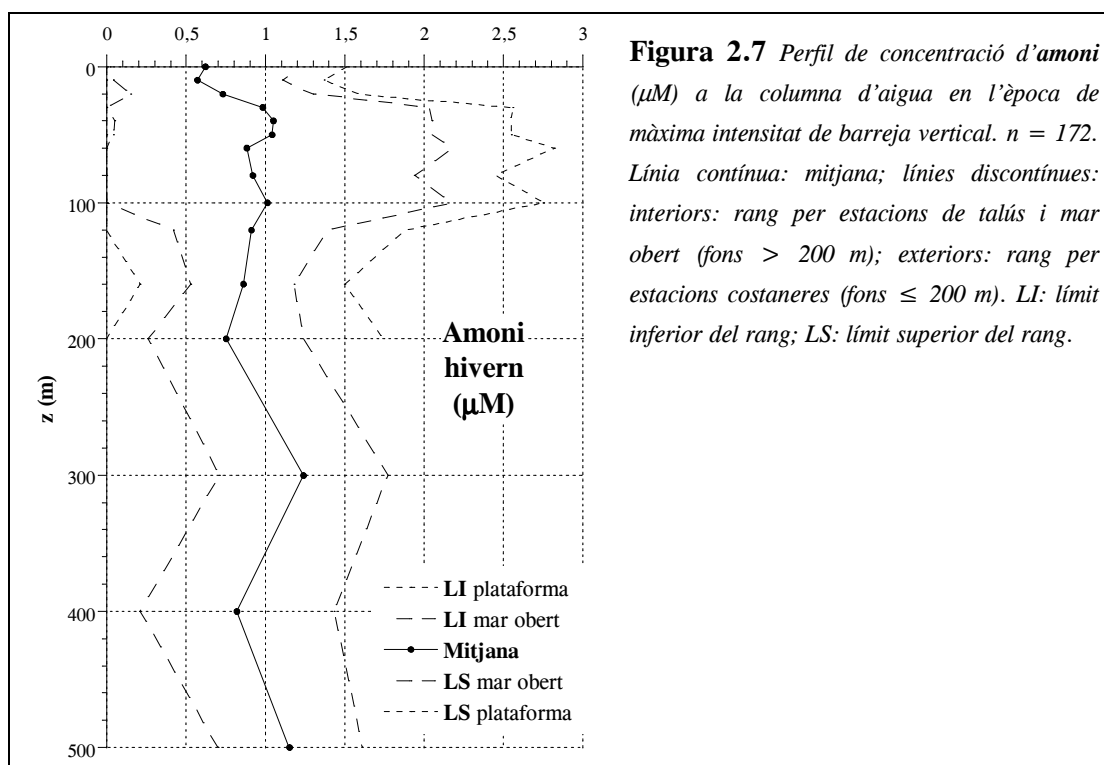


Figura 2.6 Perfil de concentració d'amoní (μM) a la columna d'aigua. $n = 1698$. Línia contínua: mitjana; línies discontinúes: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: rang per estacions costaneres (fons ≤ 200 m). LI: límit inferior del rang; LS: límit superior del rang.

Taula 2.7 Rangos d'amoni (μM) a la Mar Catalana a l'hivern. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,02	0,62	1,22	1,51	12	92,3
2	5							
3	10	0,00	0,04	0,57	1,11	1,37	13	86,7
4	20	0,00	0,15	0,73	1,30	1,59	14	93,3
5	30	0,00	0,00	0,98	2,03	2,56	14	100,0
6	40	0,00	0,05	1,05	2,05	2,55	13	86,7
7	50	0,00	0,04	1,04	2,05	2,55	16	100,0
8	60	0,00	0,00	0,88	2,18	2,82	11	91,7
9	80	0,00	0,00	0,92	1,94	2,45	19	95,0
10	100	0,00	0,00	1,01	2,17	2,75	16	94,1
11	120	0,00	0,42	0,91	1,39	1,88	11	91,7
12	160	0,00	0,53	0,86	1,18	1,50	4	80,0
13	200	0,00	0,26	0,75	1,24	1,74	12	85,7
14	250							
15	300		0,71	1,24	1,77	1,51	4	80,0
16	400		0,21	0,82	1,43	1,37	10	100,0
17	500		0,70	1,15	1,61	1,59	3	100,0
18	600							
19	800							
20	1000							
21	1200							
22	1400							
23	1600							
24	1800							
25	2000							
26	2500							
Total							172	92,5



2.1.5 Silicat

La concentració superficial de silicat a la Mar Catalana es troba al voltant de $0,8 \mu\text{M}$, i augmenta contínuament fins a 1200 – 1400 m de profunditat fins aproximadament $9 \mu\text{M}$ (Fig. 2.8). Es poden distingir diversos gradients d'augment de concentració de silicat amb la profunditat : entre 10 i 50 m augmenta a una velocitat de $0,01 \mu\text{M/m}$ i entre 50 i 120 m l'increment és el màxim : $0,025 \mu\text{M/m}$. Posteriorment els increments són més lents, des de $0,012 \mu\text{M/m}$ entre 120 i 500 m i de $0,002 \mu\text{M/m}$ entre 500 i 1400 m, a partir d'on la concentració es manté aproximadament constant fins al fons de la columna d'aigua. Des de 1400 m fins al fons de la columna d'aigua les dades es troben molt disperses i són més escasses que en superfície, per això s'han integrat les SL 22 a 26 (1400 m – 2500 m) conjuntament donant una concentració de $9,07 \mu\text{M}$ de silicat a l'últim tram de la columna d'aigua (Taula 2.8 i Fig. 2.8).

A l'hivern, època de màxima intensitat de barreja vertical, la concentració de silicat en els primers 50 metres es troba al voltant de $2 \mu\text{M}$ (Fig. 2.9), i augmenta en profunditat a una velocitat de $0,012 \mu\text{M/m}$ fins a 500 m on arriba a $7,33 \mu\text{M}$ de concentració. A l'hivern, des d'aquesta profunditat fins a 1800 m, la concentració de silicat augmenta en $0,0021 \mu\text{M/m}$, i varia al voltant de $9,5 - 9,8 \mu\text{M}$ (Taula 2.9 i Fig. 2.9).

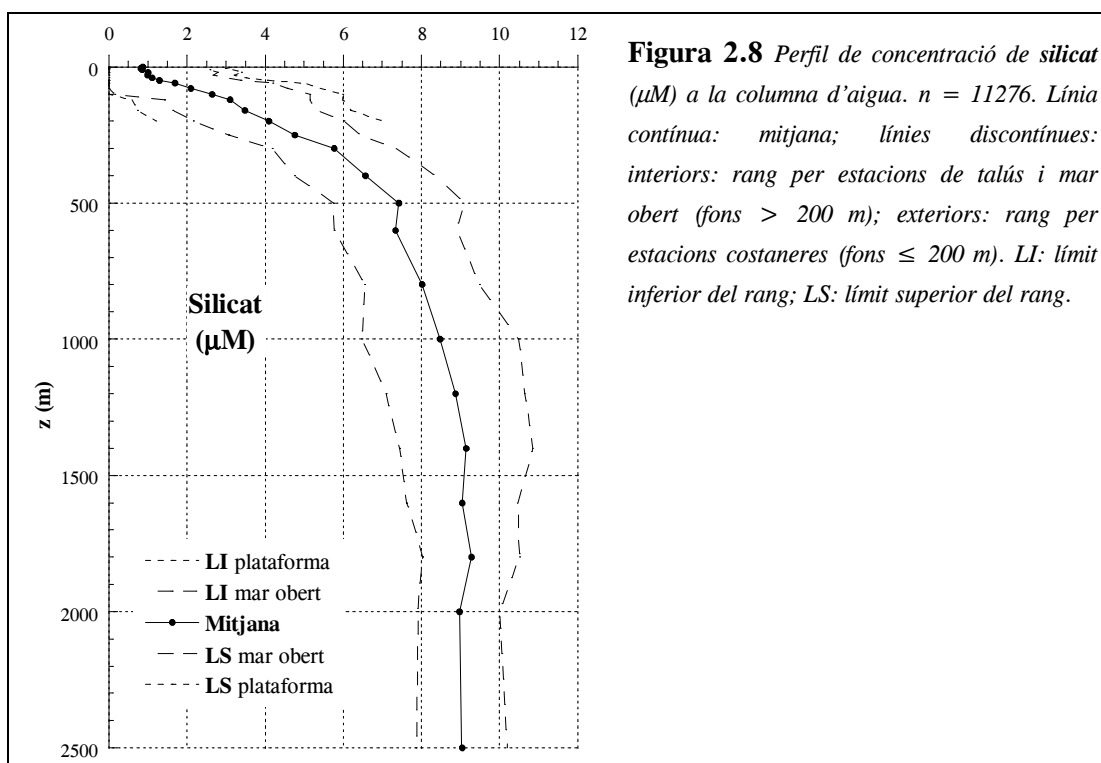
El 94,4 % del total de dades treballades es troba dins del rang de concentracions de silicat a la Mar Catalana, el 5,2 % estan fora de rang en estacions a mar obert i el 0,4 restant està fora de rang en estacions situades a la plataforma continental. Les dades fora de rang en estacions de mar obert (7 % de les dades d'aquesta zona) es troben majoritàriament per sota del rang calculat, especialment per sota de 250 m de profunditat. L'hivern és l'època de l'any on es troben més dades fora de rang, tan per sobre com per sota dels valors que delimiten els rangs. En estacions de plataforma les dades fora de rang (1,6 % del total de dades de plataforma) es troben per sobre dels rangs calculats.

Respecte a l'origen i tractament de les dades, el 96 % de les dades procedents dels Atles es troben dins del rang de concentracions de silicat establert; de les dades analitzades a bord, s'han trobat un 5,2 % fora del rang, i per mostres congelades la proporció ha augmentat fins al 10,8 % (4 % per sota del rang i 6,8 % per sobre del rang). Els experiments sobre l'efecte de la congelació en la concentració de silicats no ha donat resultats significatius, per tant s'ha de buscar una altra explicació a les diferents proporcions de mostres fora dels rangs. Cal recordar que el fet que les dades estiguin fora dels rangs calculats pot ser conseqüència tant d'errors metodològics com a característiques especials de la zona de mostreig.

La majoria de valors per sota del rang provinents d'estacions a mar obert es troben en canyons submarins. Les dades per sobre del rang de silicat es troben altre cop a la desembocadura del Delta de l'Ebre i davant de la ciutat de Palma, tant a la plataforma com al talús.

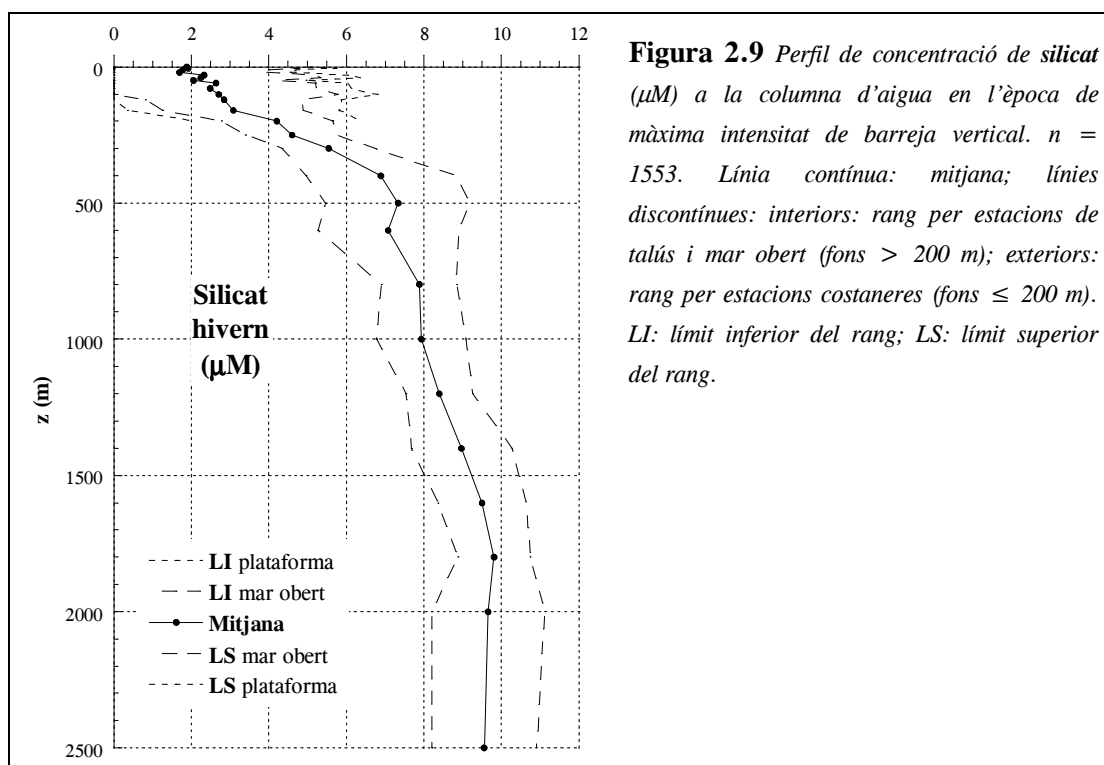
Taula 2.8 Rangos de silicat (μM) a la Mar Catalana. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,86	2,58	3,15	422	94,6
2	5	0,00	0,00	0,82	2,45	2,99	581	88,4
3	10	0,00	0,00	0,85	2,59	3,17	435	94,8
4	20	0,00	0,00	1,00	2,79	3,39	631	92,1
5	30	0,00	0,00	0,99	2,67	3,22	699	91,4
6	40	0,00	0,00	1,11	2,91	3,51	640	85,1
7	50	0,00	0,00	1,30	3,37	4,06	731	94,7
8	60	0,00	0,00	1,69	4,19	5,02	610	90,6
9	80	0,00	0,00	2,09	4,57	5,40	1330	92,3
10	100	0,00	0,16	2,65	5,15	5,98	1131	92,6
11	120	0,59	1,43	3,11	5,15	5,98	438	92,6
12	160	0,73	1,64	3,47	5,29	6,20	491	93,3
13	200	1,20	2,17	4,10	6,03	6,99	680	87,5
14	250		3,07	4,75	6,43		250	86,2
15	300		4,17	5,76	7,36		391	78,2
16	400		4,75	6,56	8,36		505	89,2
17	500		5,75	7,42	9,09		395	84,0
18	600		5,76	7,33	8,90		255	84,2
19	800		6,54	8,01	9,49		246	72,6
20	1000		6,48	8,48	10,49		218	80,7
21	1200		7,10	8,87	10,65		35	61,4
22	1400		7,43	9,14	10,85		24	63,2
23	1600		7,63	9,05	10,47		59	64,1
24	1800		8,04	9,28	10,51		23	74,2
25	2000		7,92	8,97	10,01		37	72,5
26	2500		7,87	9,04	10,22		19	90,5
22-26	≥ 1400		7,74	9,07	10,41		162	52,9
Total							11276	89



Taula 2.9 Rangs de silicat (μM) a la Mar Catalana a l'hivern. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	1,88	4,22	5,00	59	93,7
2	5	0,00	0,00	1,91	4,78	5,73	108	76,1
3	10	0,00	0,00	1,78	3,99	4,72	60	95,2
4	20	0,00	0,00	1,70	3,83	4,54	113	80,7
5	30	0,00	0,00	2,33	5,14	6,08	87	96,7
6	40	0,00	0,00	2,25	5,33	6,36	143	86,7
7	50	0,00	0,00	2,06	4,24	4,96	48	84,2
8	60	0,00	0,00	2,64	5,20	6,05	95	74,8
9	80	0,00	0,00	2,48	5,22	6,13	144	73,8
10	100	0,00	0,00	2,71	5,78	6,80	151	80,3
11	120	0,00	0,81	2,84	4,86	5,87	37	84,1
12	160	0,35	1,26	3,08	4,90	5,81	68	70,8
13	200	2,05	2,77	4,21	5,64	6,36	80	54,4
14	250		3,40	4,59	5,77		31	60,8
15	300		4,34	5,54	6,74		48	42,1
16	400		4,96	6,89	8,83		86	66,7
17	500		5,46	7,33	9,19		67	61,5
18	600		5,26	7,08	8,89		32	61,5
19	800		6,91	7,88	8,84		27	41,5
20	1000		6,79	7,94	9,09		33	47,8
21	1200		7,54	8,40	9,25		2	10,5
22	1400		7,67	8,97	10,27		7	70,0
23	1600		8,36	9,50	10,65		11	44,0
24	1800		8,88	9,81	10,73		4	57,1
25	2000		8,20	9,66	11,12		6	42,9
26	2500		8,21	9,55	10,89		6	75,0
17-26	≥ 500		8,35	9,54	10,73		32	50,0
Total							1553	70,9



2.1.6 Oxigen dissolt

La concentració superficial d'oxigen dissolt a la Mar Catalana és de 5,4 ml/l (Fig. 2.10). En augmentar la profunditat, la concentració d'oxigen dissolt també augmenta fins a un màxim proper a 5,8 ml/l a 40 m, i posteriorment disminueix amb la mateixa velocitat a la que augmentava (0,011 ml/l per metre) fins a 100 m de profunditat. A partir de 100 m la concentració continua disminuint de manera més suau fins a un mínim de 4,4 ml/l a 500 m. La concentració d'oxigen dissolt augmenta lleugerament des de 500 m fins al final de la columna d'aigua on arriba a 4,6 ml/l (Fig. 2.10 i Taula 2.10). Els valors de concentració d'oxigen dissolt a l'hivern queden inclosos en els rangs inicials per a totes les dades, per tant, igual que en el cas dels fosfats, no cal fer un perfil diferent per aquesta època de l'any.

Del total de les dades treballades, un 95,2 % es troben incloses en els rangs descrits a la Taula 2.10, i de les dades fora dels rangs, un 4,6 % corresponen a estacions de mar obert i només el 0,2 % prové d'estacions de plataforma. La majoria de dades fora de rang es troben per sota de 250 m de profunditat, normalment estan per sobre del rang fins a 1000 m de profunditat i per sota del rang fins al final de la columna d'aigua. La quantitat de dades per fora del rang és aproximadament similar en les quatre èpoques de l'any definides segons el grau d'estratificació de la columna d'aigua. De les dades provinents de MEDATLAS, un 5 % han resultat estar fora dels rangs definits, la mateixa proporció que la trobada per dades provinents de les campanyes recopilades.

Les escasses dades per sobre de rang a la plataforma es troben davant del Delta de l'Ebre i de la ciutat de Barcelona. No s'observen zones especials d'acumulació de dades fora de rang, tant per sobre com per sota, a mar obert.

A partir de les dades de T i S s'ha calculat la quantitat d'oxigen en saturació. S'assumeix que en el moment de formar-se la massa d'aigua, en estar aquesta en superfície, la concentració d'oxigen es troba en equilibri amb la concentració a l'atmosfera, equilibri que depèn de la temperatura i salinitat de l'aigua. A partir de l'enfonsament de la massa d'aigua per sota de la capa fòtica, qualsevol canvi en la concentració d'oxigen (i de nutrients inorgànics) és deguda a la remineralització de la matèria orgànica que sedimenta des de la superfície. Es defineix la Utilització Aparent d'Oxigen (Apparent Oxygen Utilization, AOU) com :

$$AOU = [O_2]^* - [O_2]_{mes}$$

on $[O_2]^*$ és la concentració en saturació (calculada amb l'algoritme d'Owens i Millard, 1985) i $[O_2]_{mes}$ és la concentració mesurada a l'aigua. Les unitats de la AOU són les mateixes que l'oxigen dissolt (ml/l).

Les AOU calculades d'aquesta manera (12142 dades en total) indiquen una sobresaturació a la superfície de la Mar Catalana fins a 50 m de profunditat (Fig. 2.11), d'aproximadament un 2,5 %. En el nivell del mínim d'oxigen dissolt (500 m de profunditat), també hi ha un màxim d'AOU (1,41 ml/l) i s'ha consumit el 24 % de l'oxigen en saturació. En aigües profundes el nivell d'oxigen dissolt es troba en el 20 % del de saturació ($AOU = 1,17$ ml/l). Els rangs complets d'AOU a la Mar Catalana, calculats a partir de les dades d'oxigen dissolt amb qualitat "0", es troben a la Taula 2.11 i a gràficament, la Figura 2.11.

Taula 2.10 Rangs d'oxigen dissolt (ml/l) a la Mar Catalana. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n : nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	3,82	4,22	5,42	6,63	7,03	532	96,9
2	5	3,80	4,20	5,40	6,60	7,00	476	95,2
3	10	4,16	4,50	5,51	6,52	6,86	523	92,1
4	20	4,24	4,58	5,59	6,60	6,94	623	89,6
5	30	4,39	4,73	5,75	6,77	7,11	710	92,1
6	40	4,45	4,78	5,77	6,77	7,10	505	91,2
7	50	4,33	4,68	5,71	6,75	7,10	688	91,6
8	60	4,15	4,50	5,52	6,55	6,89	483	93,6
9	80	4,16	4,46	5,35	6,23	6,53	1079	89,0
10	100	4,18	4,48	5,14	5,99	6,27	999	91,7
11	120	4,18	4,48	5,08	5,67	5,97	417	91,9
12	160	4,00	4,32	4,96	5,61	5,93	525	95,1
13	200	3,93	4,23	4,83	5,43	5,73	700	91,7
14	250		4,08	4,71	5,34		390	95,4
15	300		4,02	4,60	5,17		553	94,0
16	400		3,92	4,48	5,03		565	94,3
17	500		3,92	4,41	4,89		501	92,3
18	600		3,98	4,45	4,93		316	92,1
19	800		4,05	4,45	4,86		411	96,0
20	1000		4,25	4,55	4,85		294	90,5
21	1200		4,28	4,55	4,82		136	88,3
22	1400		4,33	4,57	4,81		109	95,6
23	1600		4,40	4,61	4,82		128	94,1
24	1800		4,40	4,63	4,87		72	94,7
25	2000		4,46	4,63	4,80		86	94,5
26	2500		4,44	4,61	4,78		68	98,6
Total							11889	92,5

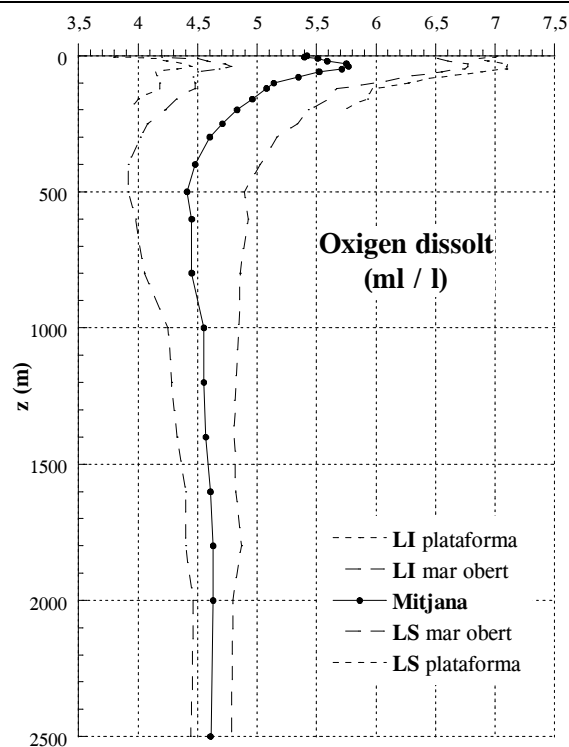


Figura 2.10 Perfil de concentració d'oxigen dissolt (ml/l) a la columna d'aigua. n = 11889. Línia contínua: mitjana; línies discontinúes: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: rang per estacions costaneres (fons ≤ 200 m). LI: límit inferior del rang; LS: límit superior del rang.

Taula 2.11 Rangs d'AOU (Utilització Aparent d'Oxigen, ml/l) a la Mar Catalana, calculats a partir de les dades d'oxigen dissolt amb qualitat "0". SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n
1	0	-1,59	-1,21	-0,06	1,09	1,48	526
2	5	-1,63	-1,27	-0,20	0,88	1,24	525
3	10	-1,54	-1,19	-0,15	0,89	1,24	609
4	20	-1,75	-1,35	-0,15	1,06	1,46	732
5	30	-1,88	-1,46	-0,22	1,03	1,44	735
6	40	-1,78	-1,37	-0,15	1,08	1,49	593
7	50	-1,75	-1,31	-0,01	1,29	1,72	699
8	60	-1,29	-0,91	0,24	1,38	1,77	536
9	80	-1,04	-0,68	0,41	1,50	1,86	1159
10	100	-0,63	-0,32	0,62	1,55	1,86	1053
11	120	-0,14	0,15	0,73	1,45	1,74	440
12	160	-0,04	0,26	0,85	1,45	1,74	547
13	200	0,12	0,40	0,97	1,54	1,83	652
14	250		0,51	1,09	1,68		395
15	300		0,67	1,21	1,74		544
16	400		0,86	1,36	1,85		506
17	500		0,96	1,41	1,85		450
18	600		0,93	1,37	1,81		272
19	800		1,00	1,36	1,72		349
20	1000		0,98	1,26	1,54		272
21	1200		1,05	1,26	1,47		125
22	1400		1,05	1,24	1,44		101
23	1600		1,03	1,19	1,34		117
24	1800		1,02	1,16	1,30		65
25	2000		1,04	1,17	1,30		81
26	2500		1,07	1,17	1,27		59
Total							12142

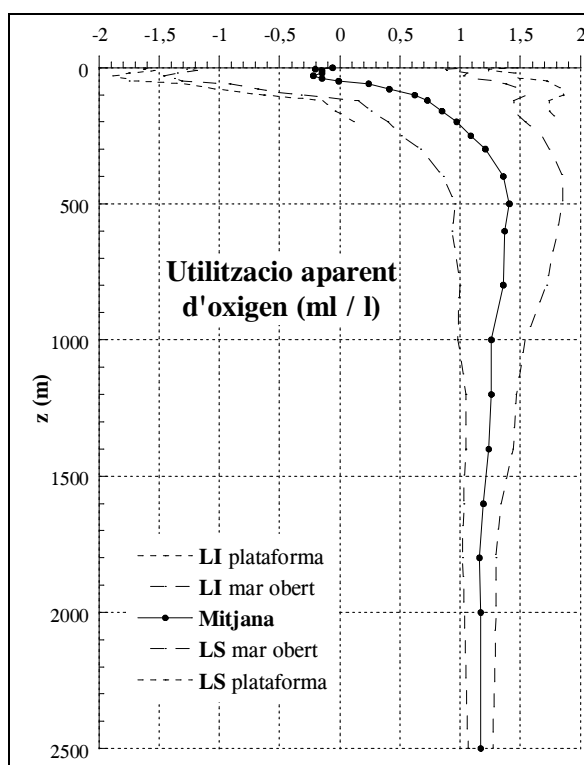


Figura 2.11 Perfil de concentració d'AOU (Utilització Aparent d'Oxigen, ml/l) a la columna d'aigua, a partir de les dades d'oxigen dissolt amb qualitat "0". n = 12142. Línia contínua: mitjana; línies discontinües: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: rang per estacions costaneres (fons ≤ 200 m). LI: límit inferior del rang; LS: límit superior del rang.

2.1.7 Clorofil·la *a*

La concentració mitjana de clorofil·la *a* a la Mar Catalana augmenta des de 0,23 µg/l a la superfície fins a 0,61 µg/l a 60 m de profunditat (0,006 µg/l per metre), on trobem el MPC (Fig. 2.12). A continuació la concentració de clorofil·la *a* disminueix fins pràcticament desaparèixer a partir de 200 m de profunditat. Aquesta disminució es de 0,0077 µg/l per metre entre 60 i 120 m, i posteriorment de manera molt més suau, a 0,0011 µg/l per metre entre 120 i 200 m (Fig. 2.12). El nombre de dades per sota de 200 m és molt baix i molt dispers (Taula 2.12), ja que normalment només s'agafen mostres més enllà d'aquesta profunditat quan el sensor de fluorescència del CTD dóna una lectura que es desvia del perfil usual (0 µg/l) ó bé per calibrar aquest sensor. El segon tipus de mostres són les que ens ajudarien a definir la concentració de clorofil·la *a* a la Mar Catalana, mentre que les primeres aporten soroll a aquest estudi.

A l'hivern la concentració mitjana de clorofil·la *a* augmenta considerablement en superfície (1,10 µg/l) i disminueix progressivament a una velocitat de 0,0073 µg/l per metre fins a 120 m de profunditat, on la concentració és de 0,21 µg/l (Fig. 2.13). Des d'aquesta profunditat fins a 400 m, la concentració continua disminuint de manera més lenta (0,0006 µg/l). A partir de 250 – 300 m de profunditat ja no hi ha diferències entre els perfils de concentració de clorofil·la a l'hivern i el perfil per tot l'any (Taula 2.13 i Fig. 2.13).

El 94,5 % de les dades de clorofil·la *a* que s'han reunit estan incloses dins dels rangs de les Taules 2.12 i 2.13. La proporció de dades fora de rang és d'un 5,3 % en estacions a mar obert i un 6 % en estacions localitzades a la plataforma continental, la majoria d'elles provinents de campanyes fetes a l'hivern, on puntualment s'han analitzat fins a 5 µg/l de clorofil·la *a*.

La proporció de dades fora de rang provinents de MEDATLAS i MATER és de 4 %, i per campanyes del CSIC és d'un 6 %. Les concentracions més altes de clorofil·la *a*, per sobre del rang definit, es troben a la desembocadura del Delta de l'Ebre, davant de les ciutats de Barcelona i de Palma i dins del canyó de La Fonera (Palamós).

Taula 2.12 Rangs de *clorofil·la a* ($\mu\text{g/l}$) a la Mar Catalana. SL: nivell estàndard; SLD: profunditat del nivell estàndard; LI: límit inferior del rang de concentracions. LS: límit superior del rang de concentracions; p : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); mar : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); n: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	0,23	0,83	1,03	385	90,8
2	5	0,00	0,00	0,28	1,05	1,31	294	88,6
3	10	0,00	0,00	0,27	1,08	1,36	331	94,3
4	20	0,00	0,00	0,43	1,74	2,17	414	96,1
5	30	0,00	0,00	0,33	1,36	1,71	520	97,2
6	40	0,00	0,00	0,55	1,78	2,19	478	94,8
7	50	0,00	0,00	0,54	1,70	2,09	508	93,7
8	60	0,00	0,00	0,61	1,70	2,07	429	94,7
9	80	0,00	0,00	0,45	1,29	1,57	932	92,5
10	100	0,00	0,00	0,29	0,92	1,13	688	83,2
11	120	0,00	0,00	0,14	0,35	0,45	242	96,4
12	160	0,00	0,00	0,09	0,26	0,35	234	94,4
13	200	0,00	0,00	0,05	0,16	0,21	271	91,2
14	250		0,00	0,06	0,18		53	86,9
15	300		0,00	0,04	0,10		39	73,6
16	400		0,00	0,02	0,05		67	91,8
17	500		0,00	0,02	0,05		24	77,4
18	600		0,00	0,02	0,05		10	83,3
19	800		0,00	0,01	0,05		5	62,5
20	1000		0,00	0,02	0,03		5	45,5
21	1200		0,00	0,00	0,00		1	100,0
22	1400							
23	1600		0,00	0,00	0,00		1	100,0
24	1800							
25	2000							
26	2500							
Total							5847	91,9

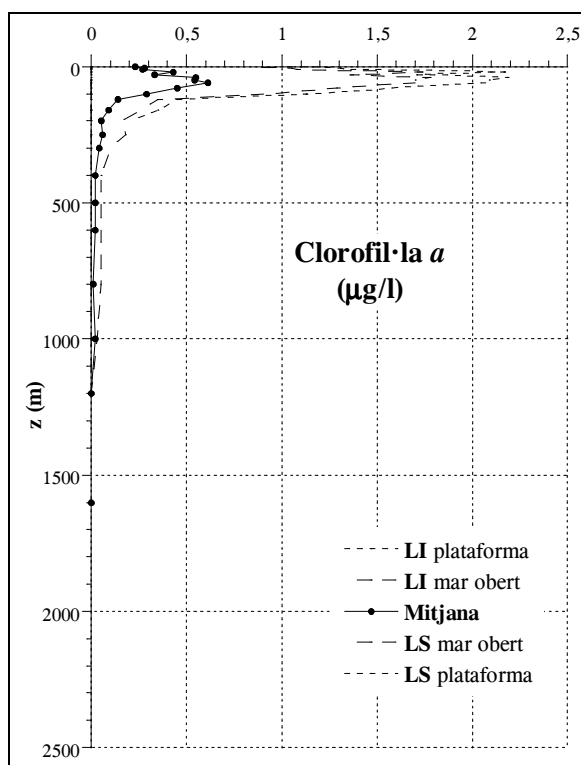


Figura 2.12 Perfil de concentració de *clorofil·la a* ($\mu\text{g/l}$) a la columna d'aigua. n = 5847. Línia contínua: mitjana; línies discontinües: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: rang per estacions costaneres (fons \leq 200 m). LI: límit inferior del rang; LS: límit superior del rang.

Taula 2.13 Rangs de clorofil·la *a* ($\mu\text{g/l}$) a la Mar Catalana a l'hivern. *SL*: nivell estàndard; *SLD*: profunditat del nivell estàndard; *LI*: límit inferior del rang de concentracions. *LS*: límit superior del rang de concentracions; *p* : estacions de plataforma (fins a 200 m de fons); *mar* : estacions de mar obert (amb més de 200 m de fons); *n*: nombre de dades dins del rang inicial; % vàlid: % de dades dins del rang inicial.

SL	SLD	LI, p	LI, mar	mitjana	LS, mar	LS, p	n	% vàlid
1	0	0,00	0,00	1,10	2,01	2,31	41	66,1
2	5	0,00	0,00	0,79	1,78	2,12	91	77,8
3	10	0,00	0,00	1,04	2,15	2,53	54	79,4
4	20	0,00	0,00	0,97	2,29	2,73	110	85,3
5	30	0,00	0,00	0,89	2,14	2,56	69	81,2
6	40	0,00	0,00	0,85	2,06	2,46	128	82,1
7	50	0,00	0,00	0,98	2,20	2,60	49	81,7
8	60	0,00	0,00	0,46	1,10	1,31	78	70,3
9	80	0,00	0,00	0,40	0,99	1,18	125	71,0
10	100	0,00	0,00	0,31	0,77	0,92	106	69,7
11	120	0,00	0,00	0,21	0,42	0,53	20	60,6
12	160	0,00	0,00	0,16	0,39	0,51	61	84,7
13	200	0,00	0,00	0,16	0,41	0,53	78	83,9
14	250		0,00	0,14	0,31		21	84,0
15	300		0,00	0,09	0,21		17	60,7
16	400		0,00	0,03	0,06		17	89,5
17	500		0,00	0,04	0,10		7	70,0
18	600		0,00	0,03	0,05		6	75,0
19	800							0,0
20	1000							0,0
21	1200							0,0
22	1400							
23	1600							
24	1800							
25	2000							
26	2500							0,0
Total							1078	76,5

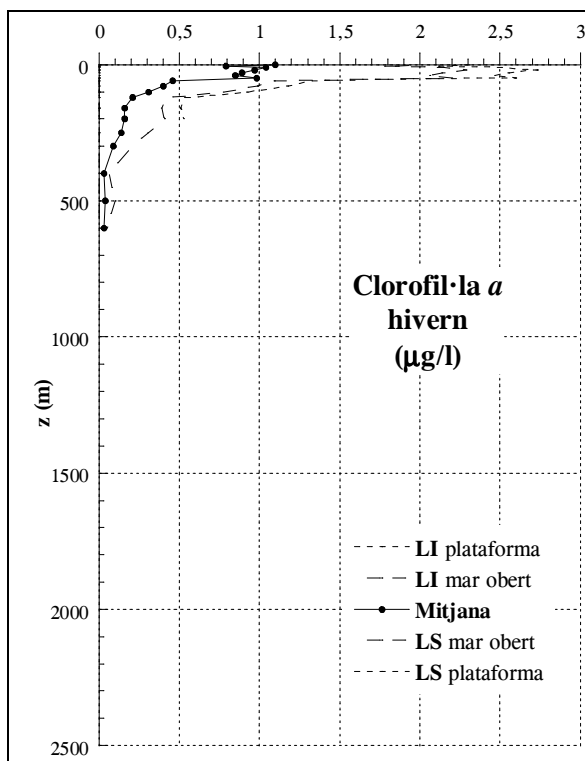


Figura 2.13 Perfil de concentració de clorofil·la *a* ($\mu\text{g/l}$) a la columna d'aigua en l'època de màxima intensitat de barreja vertical. *n* = 1078. Línia contínua: mitjana; línies discontinües: interiors: rang per estacions de talús i mar obert (fons > 200 m); exteriors: rang per estacions costaneres (fons \leq 200 m). *LI*: límit inferior del rang; *LS*: límit superior del rang.

2.2 Característiques físico – químiques de les masses d'aigua de la Mar Catalana

Totes les masses d'aigua descrites a la Mar Catalana (Cap. 1) estan presents en les campanyes estudiades. L'aigua superficial (SW) més mostrejada és l'aigua resident (RW), únicament absent a les campanyes Fronts-3-85 i Fans 2, en les que l'aigua superficial és de caràcter hivernal (WIW) o d'origen continental (CW). L'aigua d'origen atlàntic (AW) es troba present a la majoria de les campanyes que han arribat prop de les Illes Balears: PEP 82, 83, 84, 86 i 87, Fronts-6-85, 89 i 90, Varimed 93 I i Meso 95. La CW es troba a les campanyes Fronts-6-85, 89 i 91, Varimed 93 I, III i 95, Meso 95, Fans 1 a 3 i Canyons II. El límit inferior de les aigües superficials és aproximadament de 200 m de fondària. La WIW està present en la majoria de campanyes, però en diferents graus de modificació (barreja) entre la SW i l'aigua intermèdia llevantina (LIW). Només es pot identificar clarament el nucli de la WIW ($\theta \sim 12 - 12,5$ °C; $S \sim 38,1 - 38,3$) en 6 campanyes oceanogràfiques: PEP 84, Fronts-3-85, Varimed 93, Fans 2 i Hivern 99 i 2000. Aquesta massa d'aigua pot trobar-se a la superfície en els moments pròxims a la seva formació (Fronts-3-85 i Fans 2), per posteriorment enfonsar-se situant-se entre l'aigua superficial i la LIW (Salat i Font, 1987), fins a 300 m de profunditat.

La LIW es troba en totes les campanyes estudiades, localitzada entre 200 i 600 m de profunditat. S'ha distingit en cada perfil la profunditat on es troba el nucli de la LIW, és a dir, que correspon a un màxim de θ (relatiu) i de S (absolut). Com que les dades que treballem són puntuals, el màxim de θ i S en un perfil pot no correspondre's exactament al real, i per tant la mitjana i la desviació estàndard entre les dades en el nucli es veurà sobreestimada en major o menor grau segons la variació del paràmetre a estudiar amb la profunditat. L'aigua profunda de la Mar Mediterrània Occidental (WMDW) ocupa la última capa d'aigua, per sota de la LIW fins al fons de la conca de la Mar Catalana. Tot i que és present en gairebé totes les campanyes, en les primeres campanyes (PEP) aquesta aigua no es troba ben representada ja que la profunditat màxima de mostreig va ser de 400 m.

La mitjana de θ en el nucli de la LIW en les campanyes és similar al descrit a l'àrea MEDOC (Rohling i Bryden, 1992), situada al nord de la Mar catalana, per sota del Golf de Lleó (Taula 2.14). Les dades de S entre 1982 i 1989 en el nucli de la LIW són menors que les dades publicades per Rohling i Bryden (1992) i Painter i Tsimplis (2003), ambdós estudis fets a l'àrea MEDOC. El fet que en aquests anys s'hagin utilitzat salinòmetres d'inducció juntament amb CTD (PEP 83) podria suggerir un error sistemàtic en la calibració del salinòmetre d'inducció. Però altres campanyes de MEDATLAS donen valors similars als trobats en aquestes campanyes, confirmant aquests valors de S menors per a la Mar Catalana respecte la zona MEDOC.

Les dades de densitat al nucli de la LIW són més baixes que les de Rohling i Bryden (1992), especialment entre 1982 i 1989, com seria d'esperar, ja que la S també és més baixa que les dades d'aquests investigadors, mentre que el valor de la θ és equivalent. La concentració mitjana de θ , S , densitat, concentració de nutrients inorgànics, oxigen dissolt, i clorofil·la a en cada massa d'aigua es troba a la Taula 2.14.

Entre les tres masses d'aigua superficials existeixen diferències en la concentració, integrada fins a 50 m, de les diferents variables d'estudi. S'ha estudiat les diferències fins a 50 m ja que per sota d'aquesta profunditat les característiques de S i T que les defineixen han desaparegut (veure Fig. 1.3). La CW conté més fòsfat, nitrat, silicat, oxigen dissolt i clorofil·la a que la RW i AW, però només la diferència de fòsfat és estadísticament significativa respecte les altres dues aigües (ANOVA factorial (tipus d'aigua de mar i estratificació); $p < 0,01$; $n = 273$). La RW conté més nitrit i amoni que les altres masses d'aigua, i més silicat i oxigen dissolt que la AW, però cap diferència no és estadísticament significativa. L'AW és l'aigua

més pobre en nutrients, amb diferències significatives respecte la CW en concentració de fosfat, nitrat (ANOVA factorial (tipus d'aigua de mar i estratificació); $p < 0,01$; $n = 123$), i respecte els dos tipus d'aigua en concentració de clorofil-la *a* (ANOVA factorial (tipus d'aigua de mar i estratificació); $p < 0,01$; $n = 278$). Cal recordar que la CW i la AW es troben més sovint a la plataforma que la RW, i els rangs vàlids per a les diferents variables en plataforma són més amplis que a mar obert, on es troben principalment les RW. Això afavoreix que les concentracions de diferents variables puguin ser més altes a la CW que a la RW.

2.3 Estequiometria de les sals nutrients a la Mar Catalana

En els primers metres de la columna d'aigua (0 – 30 m) la relació entre nitrat i fosfat varia entre 6 i 13, essent per tant menor que el valor de la relació de Redfield (Taula 2.15 i Fig. 2.14 A). Per sota de 50 m el perfil augmenta fins a arribar a un pic a 100 m de profunditat. A partir de 300 – 400 m de profunditat i fins al final de la columna d'aigua, els valors de nitrat : fosfat es troben al voltant de 22 – 23. Aquest valor es correspon al valor descrit per altres autors a la Mar Mediterrània Occidental (Copin – Montégut i Copin – Montégut, 1983; Béthoux i Copin – Montégut, 1988; Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003). El perfil resultant entre la suma de totes les formes de nitrogen inorgànic (nitrogen inorgànic dissolt, DIN) i el fosfat és lleugerament diferent al de nitrat : fosfat, essent la principal diferència l'augment dels valors en superfície, tot i que encara no és igual al de la Relació de Redfield (Taula 2.15 i Fig. 2.14 B). El màxim es situa a la mateixa profunditat (100 m) i no té un valor tan elevat com el del nitrat : fosfat. Per sota de 300 – 400 m també varia al voltant de 22 – 23.

Les relacions silicat : fosfat i silicat : nitrat arriben a valors màxims en profunditats menors que la relació entre el N i el P, a 30 – 40 m (silicat : fosfat) i a 10 – 20 m (silicat : nitrat) (Taula 2.15 i Fig. 2.14 C i D). Després d'arribar al màxim, ambdós perfils disminueixen fins arribar a un mínim a 120 m i tornen a augmentar progressivament fins a 1300 – 1400 m. A partir d'aquesta profunditat el perfil silicat : fosfat varia al voltant de 23 i el de silicat : nitrat al voltant d'1. En ambdues relacions, els valors superficials són més elevats que els valors en profunditat.

Els valors mínims de nutrients (fosfat, nitrat i silicat) i màxims d'oxigen dissolt (convertits a μM) en superfície, fan que el perfil AOU : nutrients sigui negatiu (Taula 2.15 i Fig. 2.14 E – G). Els valors més negatius en superfície per ambdues relacions es troben a mar obert (els perfils de concentració de plataforma no es mostren). El valor mínim és més superficial en la relació AOU : nitrat i silicat (20 m) que en la relació AOU : fosfat (30 m). Els valors màxims per aquestes relacions es troben entre 80 m (AOU : nitrat) i 100 – 120 m (AOU : fosfat i silicat). En augmentar la profunditat, els valors d'aquestes relacions decauen més o menys lenta i progressivament.

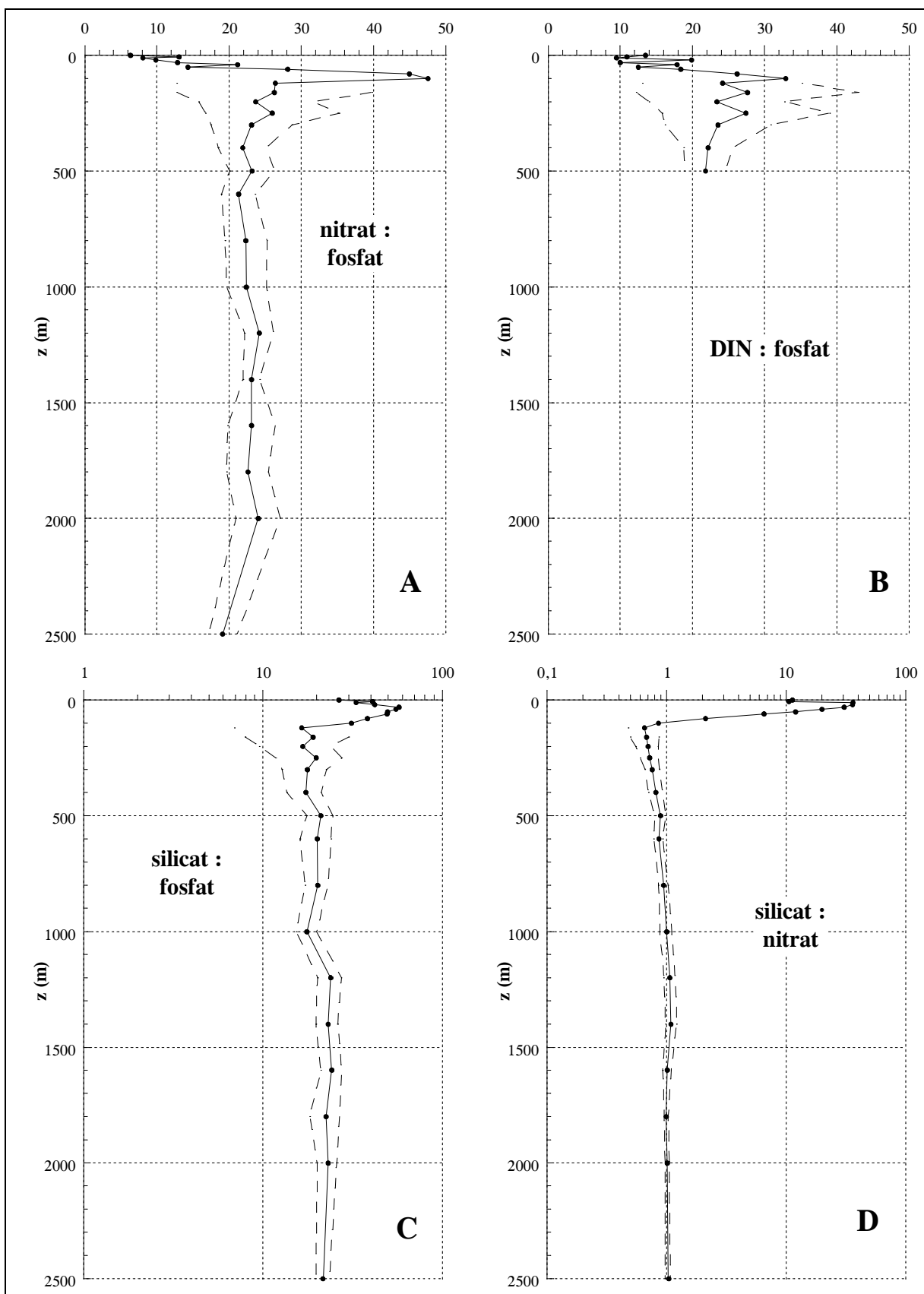
Les mitjanes AOU : P i AOU : N resultants en profunditat (a partir de 500 m) a la Mar Catalana són de 159,0 i 7,1 respectivament. Els resultats de la correlació AOU : P en el nucli de la LIW (~ 179) són lleugerament superiors als trobats per altres investigadors en altres mars (Takahashi *et al.*, 1985; Broecker *et al.*, 1985; Peng i Broecker, 1987; Anderson i Sarmiento, 1994), i no es mantenen constants en profunditat, sinó que disminueixen fins a 139 a la WMDW. Aquest comportament també és descrit per Boulahdid i Minster (1989) a l'Oceà Pacífic. La relació AOU : N en aigües profundes (Taula 2.16) és similar a la trobada per Krasakopoulou *et al.* (2005) a la Mar Adriàtica (7,0), i és menor a la predita per Redfield (8,625) i pel model d'Anderson i Sarmiento (1994) (10,625). Aquest mateix comportament també s'observa amb la relació AOU : Si (9,6 al nucli de la LIW i 7,1 a la WMDW), en aquest cas, a més de la disminució d'oxigen dissolt, la relació també augmenta per l'augment de Si en profunditat.

Taula 2.14 Mitjana (± 1 desviació estàndard) de la temperatura potencial, salinitat, densitat ($\sigma - \theta$), concentració de nutrients inorgànics (fosfat, nitrat, nitrit, amoni i silicat, μM), oxigen dissolt (ml/l), utilització aparent d'oxigen (AOU, ml/l), i clorofil·la *a* ($\mu\text{g/l}$) en les diferents masses d'aigua de la Mar Catalana. SW : aigua superficial; AW : aigua d'origen Atlàntic; CW : aigua amb influència continental; RW : aigua resident; WIW : aigua intermèdia hivernal; LIW : aigua intermèdia llevantina; WMDW : aigua profunda de l'oest del Mar Mediterrani, per sota de 1000 m de profunditat. Entre parèntesis : quantitat de dades.

Massa d'aigua	Temperatura potencial ($^{\circ}\text{C}$)	Salinitat	$\sigma - \theta$ (Kg/m^3)	Fosfat (μM)	Nitrat (μM)	Nitrit (μM)	Amoni (μM)	Silicat (μM)	O_2 dissolt (ml/l)	AOU (ml/l)	Clorofil·la <i>a</i> ($\mu\text{g/l}$)
SW (AW)	16,08 \pm 3,08 (1058)	37,68 \pm 0,33 (1059)	27,76 \pm 0,96 (1058)	0,08 \pm 0,09 (375)	1,08 \pm 1,64 (900)	0,09 \pm 0,10 (901)	0,18 \pm 0,18 (216)	1,26 \pm 0,72 (936)	5,41 \pm 0,44 (738)	0,09 \pm 0,54 (733)	0,27 \pm 0,23 (452)
SW (CW)	16,63 \pm 3,43 (791)	37,68 \pm 0,41 (791)	27,61 \pm 0,99 (791)	0,11 \pm 0,10 (316)	0,91 \pm 1,26 (655)	0,10 \pm 0,09 (512)	0,26 \pm 0,27 (50)	1,26 \pm 0,93 (658)	5,67 \pm 0,44 (448)	- 0,23 \pm 0,47 (420)	0,58 \pm 0,42 (233)
SW (RW)	16,09 \pm 3,21 (6279)	38,02 \pm 0,19 (6294)	28,01 \pm 0,89 (6278)	0,08 \pm 0,09 (3750)	0,96 \pm 1,34 (5302)	0,09 \pm 0,10 (4634)	0,37 \pm 0,37 (1467)	1,52 \pm 0,98 (5417)	5,47 \pm 1,19 (3478)	- 0,06 \pm 0,49 (3277)	0,42 \pm 0,37 (3190)
SW	16,11 \pm 3,19 (8558)	37,95 \pm 0,28 (8579)	27,95 \pm 0,92 (8558)	0,09 \pm 0,08 (4706)	0,99 \pm 1,42 (7489)	0,09 \pm 0,09 (6696)	0,33 \pm 0,33 (2176)	1,48 \pm 0,97 (7672)	5,49 \pm 1,01 (5194)	- 0,05 \pm 0,50 (4832)	0,40 \pm 0,35 (4517)
WIW	12,90 \pm 0,23 (3220)	38,13 \pm 0,25 (3226)	28,84 \pm 0,18 (3222)	0,14 \pm 0,09 (1628)	3,61 \pm 1,74 (2453)	0,15 \pm 0,11 (2415)	0,54 \pm 0,49 (637)	3,02 \pm 1,10 (2680)	5,41 \pm 0,47 (2270)	0,41 \pm 0,42 (2168)	0,55 \pm 0,44 (1203)
LIW (nucli)	13,16 \pm 0,12 (599)	38,50 \pm 0,06 (599)	29,07 \pm 0,04 (599)	0,38 \pm 0,07 (66)	8,32 \pm 0,91 (445)	0,03 \pm 0,03 (392)	0,42 \pm 0,36 (101)	6,76 \pm 1,34 (451)	4,37 \pm 0,27 (392)	1,40 \pm 0,26 (379)	0,04 \pm 0,05 (85)
WMDW (> 1000 m)	12,86 \pm 0,07 (408)	38,46 \pm 0,03 (408)	29,09 \pm 0,03 (408)	0,40 \pm 0,05 (160)	8,74 \pm 0,29 (259)	0,04 \pm 0,02 (247)	8,74 \pm 0,92 (280)	8,78 \pm 0,92 (280)	4,57 \pm 0,12 (220)	1,23 \pm 0,12 (217)	0,01 \pm 0,00 (2)

Taula 2.15 Valors de les relacions estequiomètriques molars entre fosfat, nitrat, silicat i utilització aparent d'oxigen (AOU) a mar obert (fons > 400 m) a la Mar Catalana, expressada com mitjana \pm 1 desviació estàndard. DIN : N inorgànic dissolt; z : profunditat; n : nombre de dades; sd : desviació estàndard.

z (m)	Nitrat : Fosfat		DIN : Fosfat		Silicat : Fosfat		Silicat : Nitrat		AOU : Fosfat		AOU : Nitrat		AOU : Silicat	
	mitjana \pm sd	n	mitjana \pm sd	n	mitjana \pm sd	n	mitjana \pm sd	n	mitjana \pm sd	n	mitjana \pm sd	n	mitjana \pm sd	n
0	6,4 \pm 12,1	124	13,5 \pm 17,4	65	26,5 \pm 34,2	125	11,4 \pm 19,5	199	-204,2 \pm 693,1	106	-185,0 \pm 495,5	164	-32,3 \pm 143,3	189
5	13,0 \pm 22,3	344	10,9 \pm 15,0	86	40,8 \pm 83,7	372	10,6 \pm 40,2	531	-286,4 \pm 722,2	148	-282,8 \pm 931,8	240	-38,2 \pm 111,2	250
10	8,0 \pm 15,7	178	9,5 \pm 15,1	65	32,9 \pm 50,8	177	36,2 \pm 143,8	322	-200,8 \pm 681,0	138	-656,5 \pm 2863,7	266	-41,6 \pm 171,5	294
20	9,8 \pm 23,3	342	19,9 \pm 34,3	157	41,9 \pm 101,5	351	35,9 \pm 152,7	520	-272,2 \pm 665,4	195	-957,4 \pm 4588,9	294	-58,9 \pm 298,1	339
30	12,8 \pm 38,4	266	10,0 \pm 12,8	77	57,3 \pm 379,2	271	30,7 \pm 159,8	492	-794,3 \pm 8702,7	196	-652,2 \pm 4155,1	343	-29,9 \pm 102,3	391
40	21,2 \pm 133,1	405	17,9 \pm 28,4	152	55,0 \pm 242,2	432	19,9 \pm 123,1	610	-101,1 \pm 522,0	245	-221,8 \pm 2154,4	363	-19,9 \pm 126,3	422
50	14,3 \pm 26,3	196	12,5 \pm 22,4	98	49,5 \pm 101,5	223	12,1 \pm 49,2	438	-91,1 \pm 495,3	159	-156,4 \pm 910,2	296	-9,2 \pm 52,1	368
60	28,1 \pm 146,2	378	18,4 \pm 24,1	164	49,1 \pm 199,1	415	6,5 \pm 43,1	636	54,5 \pm 413,2	272	6,5 \pm 226,1	402	3,4 \pm 34,8	470
80	45,0 \pm 189,8	697	26,2 \pm 28,4	287	38,3 \pm 105,6	704	2,1 \pm 6,1	1255	179,6 \pm 392,7	425	9,9 \pm 56,7	783	9,1 \pm 14,2	791
100	47,5 \pm 262,0	625	32,9 \pm 48,1	223	31,2 \pm 120,2	656	0,8 \pm 0,9	1031	190,3 \pm 219,3	400	8,4 \pm 12,0	686	10,9 \pm 8,4	701
120	26,4 \pm 13,6	183	24,2 \pm 11,1	53	16,5 \pm 9,6	194	0,6 \pm 0,2	362	167,4 \pm 123,3	137	6,8 \pm 2,8	277	10,9 \pm 5,3	288
160	26,3 \pm 13,5	232	27,6 \pm 15,4	75	19,0 \pm 11,0	253	0,7 \pm 0,2	386	176,0 \pm 100,5	128	7,1 \pm 2,7	259	10,6 \pm 4,7	259
200	23,7 \pm 7,9	290	23,4 \pm 9,4	63	16,7 \pm 7,2	312	0,7 \pm 0,2	489	160,2 \pm 72,0	187	7,0 \pm 2,0	309	9,9 \pm 3,5	310
250	26,0 \pm 9,3	89	27,4 \pm 11,6	14	19,7 \pm 7,9	93	0,7 \pm 0,1	170	172,5 \pm 68,0	78	7,1 \pm 1,6	143	9,7 \pm 2,8	147
300	23,1 \pm 5,6	181	23,5 \pm 7,3	41	17,7 \pm 5,0	168	0,8 \pm 0,1	310	162,3 \pm 53,3	121	7,1 \pm 1,2	238	9,2 \pm 2,0	234
400	21,8 \pm 3,3	182	22,2 \pm 3,4	44	17,3 \pm 3,8	214	0,8 \pm 0,1	323	161,4 \pm 40,2	113	7,5 \pm 1,1	218	9,1 \pm 1,7	243
500	23,2 \pm 3,1	77	21,8 \pm 2,9	16	21,1 \pm 3,4	71	0,9 \pm 0,1	230	173,2 \pm 39,4	69	7,5 \pm 0,8	166	8,3 \pm 1,2	181
600	21,3 \pm 2,3	41			20,1 \pm 3,9	83	0,9 \pm 0,1	94	167,1 \pm 33,4	23	6,6 \pm 0,7	84	8,3 \pm 1,1	65
800	22,3 \pm 2,9	78			20,2 \pm 2,9	74	0,9 \pm 0,1	128	174,3 \pm 24,4	43	7,3 \pm 0,8	66	7,6 \pm 0,9	87
1000	22,4 \pm 2,8	57			17,6 \pm 2,3	87	1,0 \pm 0,1	125	143,6 \pm 27,4	37	7,2 \pm 0,8	118	6,5 \pm 1,0	90
1200	24,1 \pm 2,0	18			23,8 \pm 3,6	18	1,1 \pm 0,1	22	167,9 \pm 14,9	11	6,4 \pm 0,5	14	6,0 \pm 0,7	9
1400	23,1 \pm 1,1	6			23,1 \pm 3,2	25	1,1 \pm 0,1	12	137,6 \pm 16,7	3	5,8 \pm 0,9	3	6,1 \pm 0,6	7
1600	23,1 \pm 3,3	21			24,2 \pm 3,2	5	1,0 \pm 0,1	41	118,2 \pm 18,5	6	6,2 \pm 0,4	19	6,2 \pm 0,8	19
1800	22,6 \pm 2,9	5			22,5 \pm 4,2	12	1,0 \pm 0,0	8	133,1	1	6,7 \pm 0,6	18	5,1 \pm 0,8	4
2000	24,0 \pm 3,1	18			23,0 \pm 2,9	5	1,0 \pm 0,0	23	109,1 \pm 9,4	5	6,3 \pm 0,5	9	6,2 \pm 0,5	12
2500	19,1 \pm 1,9	4			21,5 \pm 1,9	4	1,0 \pm 0,1	8	115,7 \pm 9,6	4	6,2 \pm 0,3	8	6,0 \pm 0,5	7
n total		5037		1680		5344		8765		3250		5786		6177



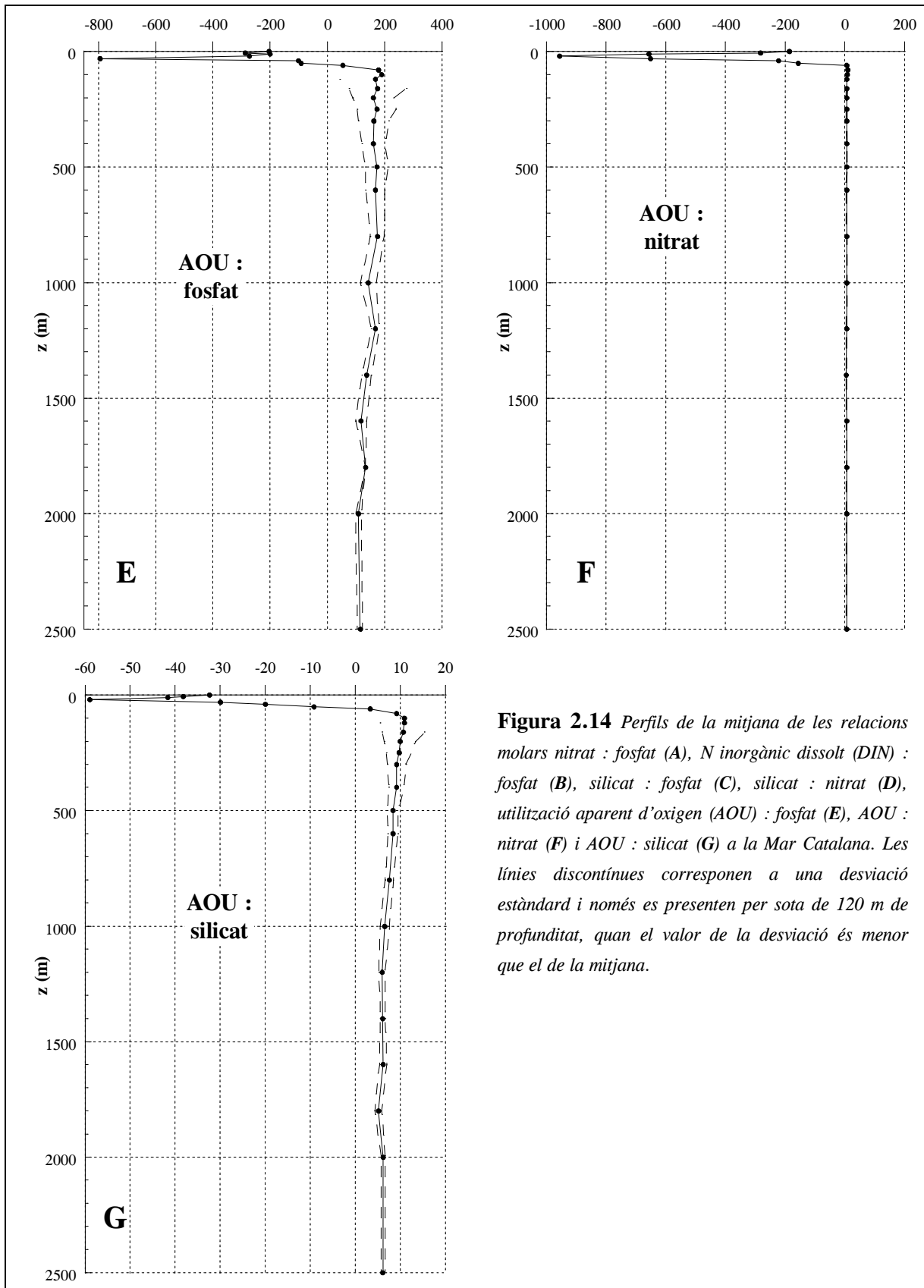


Figura 2.14 Perfils de la mitjana de les relacions molars nitrat : fosfat (A), N inorgànic dissolt (DIN) : fosfat (B), silicat : fosfat (C), silicat : nitrat (D), utilització aparent d'oxigen (AOU) : fosfat (E), AOU : nitrat (F) i AOU : silicat (G) a la Mar Catalana. Les línies discontinües corresponen a una desviació estàndard i només es presenten per sota de 120 m de profunditat, quan el valor de la desviació és menor que el de la mitjana.

Taula 2.16 Estequiometria molar (mitjana \pm desviació estàndard) de totes les dades existents en el nucli de la LIW, a la WMDW, i en aigües profundes (a partir de 500 m fins al final de la columna d'aigua), a la Mar Catalana. DIN : nitrogen inorgànic dissolt; AOU : utilització aparent d'oxigen; entre parèntesi : quantitat de dades.

	LIW (nucli)	WMDW	≥ 500 m	≥ 1400 m
NO ₂₊₃ : PO ₄	23,1 \pm 6,0 (206)	22,4 \pm 3,3 (172)	22,5 \pm 2,9 (307)	22,3 \pm 2,8 (81)
DIN : PO ₄	24,0 \pm 9,2 (49)	22,1 \pm 4,4 (12)		
Si(OH) ₄ : PO ₄	18,0 \pm 5,0 (218)	20,2 \pm 4,4 (197)	20,2 \pm 3,6 (370)	22,8 \pm 2,7 (98)
Si(OH) ₄ : NO ₂₊₃	0,81 \pm 0,14 (391)	0,95 \pm 0,13 (382)	0,94 \pm 0,11 (671)	1,0 \pm 0,1 (119)
AOU : PO ₄	178,8 \pm 49,7 (151)	138,5 \pm 44,8 (119)	159,0 \pm 34,5 (188)	131,6,0 \pm 23,8 (41)
AOU : NO ₂₊₃	7,6 \pm 1,5 (317)	6,5 \pm 0,8 (273)	7,1 \pm 0,9 (487)	6,2 \pm 0,5 (54)
AOU : Si(OH) ₄	9,6 \pm 2,2 (287)	7,1 \pm 1,3 (318)	7,6 \pm 1,4 (469)	6,1 \pm 0,7 (49)

Les mitjanes resultants de dades provinents del nucli de la LIW i de la WMDW són diferents, ja que a la profunditat a la que es troba la LIW encara no s'ha remineralitzat tota la matèria orgànica. Les relacions entre els nitrat i fosfat per sota de 500 m de profunditat es poden considerar com una bona aproximació a les relacions entre nutrients a la WMDW, però no en el cas de les relacions que continguin la AOU, per que aquesta disminueix en profunditat, o Si, ja que la seva concentració no s'estabilitza fins a 1400 m de profunditat (Taula 2.16). A la Figura 2.15 hi ha representades totes les dades disponibles per a l'estudi de l'estequeiometria a la Mar Catalana. En aquesta figura s'observa que les relacions en les què hi participa el Si (Si : P, Si : N i AOU : Si) no són lineals, ja que la dissolució dels frústuls de les diatomees és més lenta que la regeneració de nutrients amb la corresponent disminució d'oxigen dissolt (Millero, 1996; Muniz, 1996).

2.4 Discussió dels resultats

2.4.1 Perfils de concentració i masses d'aigua

Els valors de concentració de fosfat, nitrat i silicat obtinguts en aigües profundes de la Mar Catalana (Taula 2.14), son similars als descrits per altres autors a la Mar Mediterrània Occidental, així com les relacions N : P, Si : P i Si : N (Ballester *et al.*, 1967; Copin – Montégut i Copin – Montégut, 1983; Béthoux i Copin – Montégut, 1986; Béthoux *et al.*, 1998, 2002 a i b; Moutin i Raimbault, 2002; Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003).

Els perfils de concentració en profunditat descrits a partir de les dades recopilades segueixen els perfils típics de nutrients: baixes concentracions superficials degut al seu consum per part del fitoplàncton i altres organismes osmòtrofs, i augment en profunditat per la remineralització duta a terme principalment per bacteris i protozous (Millero, 1996; Bearman, 1997).

La profunditat a partir de la que comencen a augmentar els nutrients no és la mateixa en tots els casos: el fosfat es manté aproximadament constant fins a 50 – 60 m, mentre que el nitrat comença a augmentar a partir de 30 – 50 m i el silicat a partir de 5 – 10 m (Moutin i Raimbault, 2002). Aquest desacoblament entre nutriclines provoca que les relacions estequiomètriques entre els diferents nutrients a la capa superficial (primers 100 m) canviïn i arribin a màxims (Raimbault i Coste, 1990; Estrada, 1999; Moutin i Raimbault, 2002). En el cas de la relació N : P el màxim es produeix al voltant de 50 – 80 m de profunditat, i en les relacions Si : N i Si : P, al voltant de 10 m.

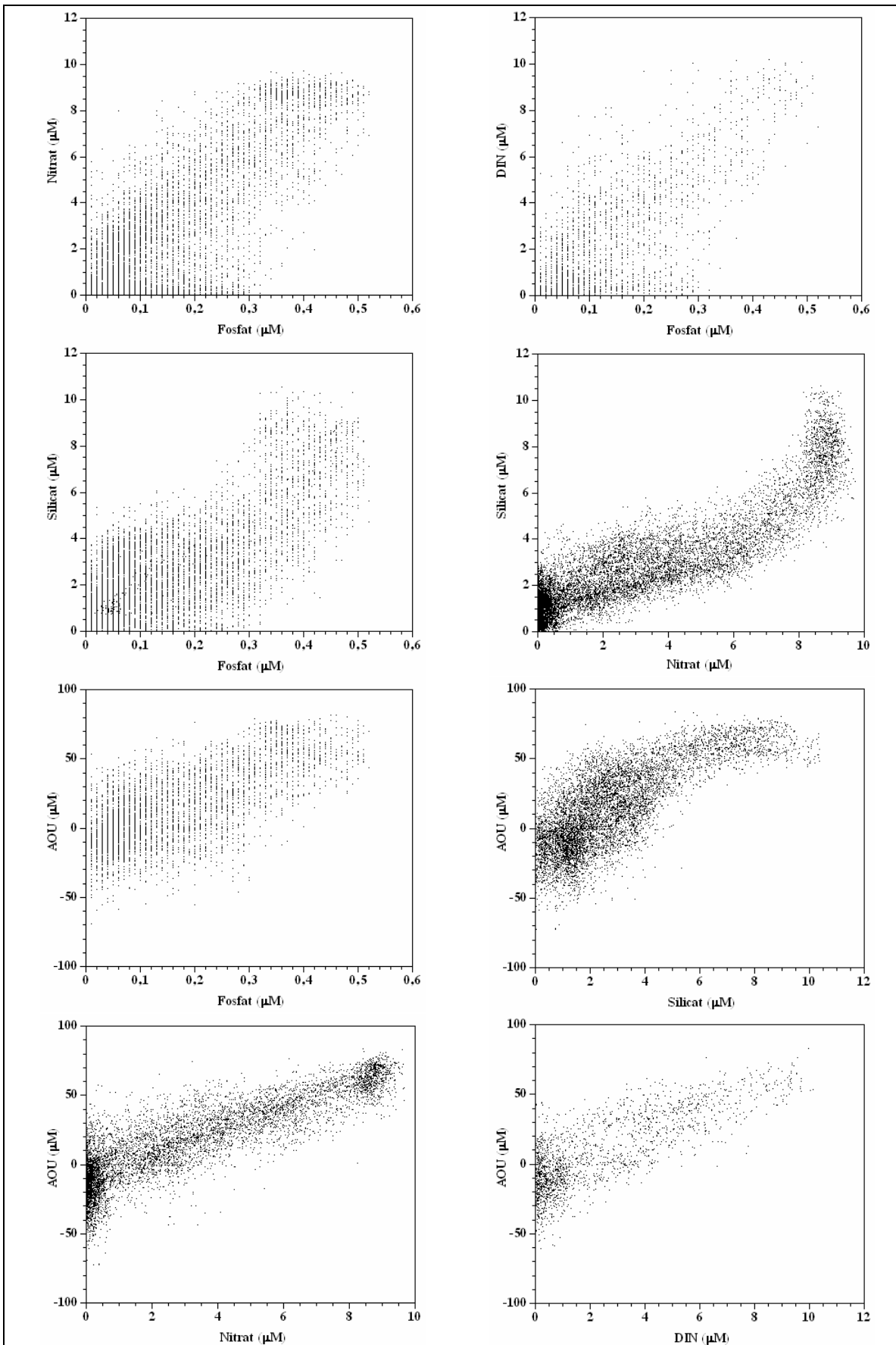


Figura 2.15 Correlacions entre fosfat, nitrat + nítrit, nitrogen total (nitrat + nítrit + amoni), silicat i utilització aparent d'oxigen (AOU) a partir de totes les dades disponibles, en el Mar Català.

No s'observa cap màxim en el perfil de nitrat, tal com descriuen Béthoux *et al.* (1998) al voltant de 400 – 700 m al N – O de la Mar Mediterrània. Els valors més elevats de les relacions N : P i DIN : P que es troben en el nucli de la LIW respecte la WMDW (Taula 2.16) indiquen que en aquesta zona les concentracions de nitrat poden ser més elevades, i per tant sí que podria existir un màxim. El perfil de fosfat mostra un lleuger màxim al voltant de 500 m, que coincideix amb un mínim d'oxigen dissolt i un màxim d'AOU (Minas, 1970; Marty, 2000; Moutin i Raimbault, 2002). En canvi, l'absència d'un màxim de silicat a la Mar Mediterrània s'explica per la lenta remineralització d'aquest nutrient al llarg de la columna d'aigua (Muniz, 1996; Béthoux *et al.* 1998).

El perfil que descriu la concentració de nitrit és aproximadament constant des de 300 m fins al final de la columna d'aigua, amb un valor de 0,035 – 0,04 μM . Tenint en compte que aquest valor és igual al calculat al Capítol 1 en estimar la possible contaminació de la línia de base, no podem descartar que no correspongui a una concentració natural sinó que sigui el resultat d'anàlisis amb línies de base contaminades. Si assumim que el valor de 0,03 – 0,04 μM de nitrit prové d'errors en la metodologia d'anàlisi i desplaçem tot el perfil, la concentració mitjana de nitrats en superfície (0 – 10 m) i en aigües profundes (250 m fins al final de la columna d'aigua) es torna pròxima a zero.

Amb dades de campanyes a la Mar Catalana entre 1982 i 1987, també utilitzades en aquest estudi, s'ha demostrat l'existència d'una correlació positiva i significativa entre la profunditat del MPC i les profunditats del màxim de nitrit (en principi, relacionats a l'excreció d'aquest compost per part del fitoplàncton) i de la nitraclina (profunditat a la que la concentració de nitrat arriba a 1 μM) (Estrada, 1999; Estrada *et al.*, 1993, 1999), que també s'han trobat amb altres campanyes realitzades a Mar Mediterrània Occidental (Velásquez, 1997; Bahamón i Cruzado, 2003; Lomas i Lipschultz, 2006).

Les dades de clorofil·la són les que tenen la desviació estàndard més elevada entre totes les variables estudiades, indicant l'alta variabilitat en la seva distribució a la Mar Catalana. Aquesta alta variabilitat està relacionada amb una alta heterogeneïtat tant espacial (relacionada amb les aportacions dels rius, principalment del Roine i de l'Ebre, amb una asincronicitat en la formació de la termoclina i amb la variabilitat hidrogràfica) com temporal (estacional) (Masó i Duarte, 1989).

El MPC es troba a 60 m de profunditat, coincidint amb la nitraclina. Les concentracions màximes de clorofil·la apareixen quan tota la columna d'aigua es troba completament barrejada, a l'hivern, època en què no es distingeix un MPC, sinó que hi ha una disminució progressiva de concentració des de la superfície fins a 150 – 200 m de profunditat. En hiverns suaus sí que es pot distingir un MPC (Estrada, 1999). Cal tenir en compte que els rangs de clorofil·la estan afectats per la diferència en l'hora del dia en que s'ha mostrejat cada estació, ja que en algunes espècies s'han descrit ritmes diaris en la concentració de clorofil·la, que poden tenir una relació entre les concentracions intracel·lulars mínima i màxima de 2 o superior (Owens *et al.*, 1980).

El perfil d'oxigen dissolt revela l'existència d'un màxim subsuperficial (40 m), descrit també per altres investigadors (Minas *et al.*, 1974; Rodríguez *et al.*, 1980; Minas i Bonin, 1988), que es troba per sobre del MPC, degut a que aquesta zona és més productiva (Estrada, 1999). El valor màxim d'oxigen dissolt dels rangs definits en aquest treball per a la Mar Catalana (7,11 ml/l, en plataforma) supera lleugerament el valor màxim proposat a la base de dades MEDATLAS (7 ml/l, MEDAR Group, 2002).

La concentració d'amoni és superior en aigües profundes que a la superfície, on és assimilat per organismes osmòtrofs (Riley, 1971; Spencer, 1975). En altres zones oligotròfiques (Pacífic Nord, Mar de Bering, Mar de Groenlàndia, Mar dels Sargassos i Corrent del Golf) s'han pogut detectar concentracions màximes d'amoni associades a la termoclina i al màxim de clorofil·la (Saino *et al.*, 1983; Whitledge *et al.*,

1986; Smith *et al.*, 1985; Brzezinski, 1988), que no s'ha detectat a la Mar Catalana, si existeix, amb les dades de què es disposa en aquest estudi. A més, l'alta quantitat de dades fora dels rangs indiquen una alta variabilitat natural de la concentració d'amoni a la Mar Catalana, que no pot ser explicada només per l'efecte de la congelació de les mostres.

Els valors de temperatura, salinitat i densitat a la LIW (nucli) i WMDW són comparables als publicats per Astraldi *et al.* (2002) a la zona entre Sicília, Tunis i Sardenya (anomenada "el Triangle"). Les concentracions mitjanes de silicat i oxigen dissolt són més altes a la Mar Catalana (Taula 2.14) que les publicades per aquests investigadors (silicat (μM) : $6,4 \pm 1,0$ (LIW) i $8,5 \pm 0,2$ (WMDW); oxigen dissolt (ml/l) : 4,21 (LIW) i 4,35 (WMDW); nitrat (μM) : $6,3 \pm 0,9$ (LIW) i $7,9 \pm 0,4$ (WMDW) al Triangle).

A la Taula 2.17 es mostren les proporcions de dades per cada variable i en cada campanya estudiada (del CSIC) que han quedat incloses dins dels rangs de concentració definits en aquest Capítol. Quan es ressalten aquelles proporcions que no arriben a la mitjana general (última fila) s'observa que les campanyes realitzades a l'hivern (coeficient d'estratificació = 1) són les que tenen més proporció de dades no incloses en els rangs. Les possibles raons que expliquen aquest fet són : (1) al disposar de menys dades, els rangs definits per a l'hivern podrien ser massa estrictes; (2) a l'hivern augmenta la freqüència d'aparició de perfils que es desvien de la "normalitat" per causes hidrodinàmiques, revelant zones especials, amb perfils diferents de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a*.

Es possible que aquestes zones especials no fossin evidents si s'haguessin definit els rangs en funció de la densitat (en isopícnes) en lloc de la profunditat. Els rangs en profunditat i en densitat serien iguals en el cas que les isopícnes estiguessin disposades paral·leles a la superfície de la mar. Però les isopícnes no sempre es troben amb aquesta disposició, sinó que es produeixen alteracions, per exemple relacionades amb la morfologia del fons. Per exemple, el fenomen d'aflorament que apareix al talús davant de Tarragona (Cap de Salou), es deu a l'eixamplament de la plataforma continental, provocant que l'aigua més profunda s'hi enfili (Salat, 1996; Salat *et al.*, 2002). Altres fenòmens que generen una desviació de les isopícnes són la presència de fronts, filaments i remolins, i com a resultat d'aquests fenòmens, les nutriclines poden estar siruades més a prop de la superfície.

Processos de mesoescala permanents a la Mar Catalana han quedat inclosos en els rangs definits en aquest treball. L'estudi d'alguns perfils pertanyents al front Català (varies campanyes) i a un remolí (Hivern 1999, Pascual *et al.*, 2002) ha mostrat que els valors de concentració es troben dins dels rangs definits, tot i desviar-se lleugerament de la normalitat (amb gradients més propers a la superfície) (Estrada *et al.*, 1999). Probablement gràcies a la inclusió d'aquests perfils, lleugerament anòmals, en l'elaboració dels rangs vàlids per a la Mar Catalana, aquestes situacions es troben ben representades dins del conjunt de dades ja que són fenòmens bastant freqüents o permanents. Per tant, sempre que es vulgui aplicar el control de qualitat a dades d'una campanya oceanogràfica a la Mar Catalana s'haurà de tenir en compte no només el rang de concentració a cada profunditat de mostreig, sinó també si la densitat que té aquella massa d'aigua és la usual per aquella profunditat.

Les zones on s'han trobat més valors fora dels rangs descrits en aquest treball són algunes de les descrites anteriorment : canyons submarins i davant de la ciutat de Tarragona. Altres zones amb valors fora de rang de moltes de les variables estudiades són davant del Delta de l'Ebre i de les ciutats de Barcelona i de Palma, però en aquests casos les variables serien elevades probablement degut a aportacions d'origen continental i urbà.

A l'hivern els perfils de concentració de gairebé totes les variables oceanogràfiques són diferents als de la resta de l'any, ja que els fenòmens de barreja vertical són molt intensos i causen que les concentracions de les capes superficial i intermèdia tendeixin a assemblar-se. La heterogeneïtat espacial en la intensitat de barreja vertical a diferents zones de la Mar Catalana, així com la heterogeneïtat interanual, poden causar variacions importants en la concentració superficial de nutrients a l'hivern, i per això en aquesta època de l'any s'ha trobat trobem el nombre més alt de dades fora dels rangs definits. Per això caldrà mirar amb especial atenció les dades provinents de campanyes fetes en aquesta època de l'any, abans de decidir si són o no vàlides segons els rangs definits en aquest treball.

Taula 2.17 Proporció de dades (en %) incloses en els rangs definits per cada variable estudiada a la Mar Catalana. Ombrejat: proporcions que no arriben a la mitjana per totes les campanyes estudiades (última fila). (*) campanyes on els nutrients han estat congelats. E : grau d'estratificació de la columna d'aigua. 1 ~ Hivern, 2 ~ Primavera; 3 ~ Estiu, 4 ~ Tardor.

Campanya	Any	PO ₄	NO ₂₊₃	NO ₂	NH ₄	Si(OH) ₄	O ₂	Chl <i>a</i>	E
PEP 82	1982	93	94	100	100	98	93	97	2 i 3
PEP 83	1983	94	97	99	100	98	99	96	2 i 3
PEP 84	1984	89	90	94	91	94	95	98	1 i 2
Fronts-3-85	1985	95	86	96	77	96	88	77	1
Fronts-6-85 (*)	1985	93	90	96	94	96	85	97	2
PEP 86	1986		89	99	86	98	96	97	2
Fronts-11-86 (*)	1986		93	99	74	99	100	99	4
PEP 87	1987	81	92	51	65	96	97	98	2
Fronts 89	1989	51	90		26	87	95	95	2
Fronts 90	1990	87	82	70	88	82	93	85	1 i 2
Fronts 91	1991	93	89			97	96	81	1 i 2
Fronts 92	1992	85	96		90	96	97	99	4
Varimed 93 I	1993		92	98		96	97		2
Varimed 93 II	1993		88	91		96	98		2
Varimed 93 III	1993		96	81		98	94		2
Meso 95	1995		92	61		95	95		2
Varimed 95	1995	99	93	98		98			2
Fans 1	1996	85	97	96		99	98	98	4
Fans 2	1997	97	93	94		92	97	94	1 i 2
Fans 3	1997	93	96	96		88	99	100	2
Hivern 1999 (*)	1999	79	66	94	79	85	77	76	1
Hivern 2000 (*)	2000	84	56	85	85	74	95	95	1
Canyons I (*)	2001	83	57	89	83	66		81	1
Canyons II (*)	2001	99	81	94		99			2
Canyons III (*)	2001	98	85	91		97		100	2
Canyons IV (*)	2001	95	75	85		91		84	1
Caco 1 (*)	2003	98	92	99	36	97		97	2 i 3
Caco 2 (*)	2003	98	93	99	52	97		100	3 i 4
Mitjana CSIC+Atles		92	89	91	74	94	95	94	

Al nord de la Mar Catalana, prop del Golf de Lleó, podem trobar un exemple molt clar d'aquest fenomen, que es produeix a la zona MEDOC en el moment en que es forma l'aigua de mar profunda del Mediterrani Occidental (WMDW) : durant la fase de preconditionament, degut a l'efecte de vents del nord, intensos, freds i secs, la salinitat de l'aigua superficial (RW), que ja és bastant elevada, encara augmenta més.

Com a resultat, la densitat de l'aigua superficial també augmenta i es produeix una corrent de convecció, barrejant-se primer amb la LIW i posteriorment amb la WMDW (MEDOC Group, 1970; Salat, 1983; Font *et al.*, 1988). Durant el procés de formació d'aigua profunda, tota la columna d'aigua pot arribar a ser homogènia, amb característiques de la WMDW, des de la superfície fins a la profunditat màxima (2800 m) (Salat, 1996), tal com es pot veure en el perfil vertical de densitat de la Figura 2.16 A. Els perfils de nutrients, clorofil·la *a* i oxigen dissolt resultants són també pràcticament verticals, amb característiques d'aigua profunda com a conseqüència d'aquest procés de barreja (Fig. 2.16 B a F). En aplicar el control de qualitat en aquests perfils, molts dels valors de fosfat, nitrat, silicat i oxigen dissolt per sobre de 200 m superen els rangs establerts. Això es deu a que corresponen a concentracions no usuals en la profunditat a la que es troben, però sí que ho són si tenim en compte la densitat de l'aigua a la que pertanyen i el procés que està tenint lloc (Taula 2.14). Per tant, es pot comprovar que, tot i que estan fora dels rangs superficials, aquests valors estan inclosos en els rangs de concentració per sota de 1000 m (on tota l'aigua que hi ha pertany a la WMDW).

Per altre part, com ja s'ha introduït anteriorment, els perfils de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a*, poden veure's alterats en zones amb influències continentals importants. La plataforma davant del Delta de l'Ebre constitueix una zona d'especial atenció, ja que està fortament caracteritzada per l'aportació d'aigua dolça des del riu Ebre, rica en nutrients, amb aportacions especialment importants lligades al conreu d'arròs a la zona del Delta (Cruzado *et al.*, 2002). Una altre zona amb influències continentals es troba al nord de la Mar Catalana, en aquelles aigües superficials amb influència del Roine, on també es poden detectar concentracions més altes de nutrients i clorofil·la *a* respecte les aigües que les rodegen (Cruzado i Velásquez, 1990; Velásquez, 1997).

L'efecte de la congelació de nutrients no es fa notar com a major proporció de dades fora dels rangs en fosfat i nitrit. En aquest últim nutrient podria ser degut a que l'efecte de la congelació provoca una disminució de la concentració (Cap. 1) i el límit inferior del rang de nitrit és sempre 0,0 μM (Taula 2.4 i 2.5). En nitrat, amoni i silicat la proporció de dades fora de rang sí que és més alt en mostres que havien estat prèviament congelades (la diferència entre la proporció de dades fora de rang en mostres analitzades a bord i prèviament congelades és de 14,6 %, 18 % i 5,6 % respectivament). En el cas de l'amoni, aquestes diferències en la proporció de dades fora de rang poden ser conseqüència tant de l'efecte de la preservació com de l'alta variabilitat natural d'aquest nutrient en el mar. També cal tenir en compte que les campanyes on es van congelar els nutrients inclouen les campanyes Hivern i Canyons, on s'ha mostregat l'àrea MEDOC i el canyó de La Fonera (Palamós, Girona), zones on la hidrodinàmica pot causar que pugui haver-hi més dades fora dels rangs.

2.4.2 Estequiometria

La relació entre nitrat : fosfat descrita per Redfield (16 : 1) en aigües profundes és sovint utilitzada per descriure si un sistema es troba limitat per P ó per N. En aigües profundes del Mediterrani s'ha descrit que aquesta relació és de 22, i per tant es conclou que l'element que limita el creixement del plàncton a la Mar Mediterrània seria el P. Estudis fets en microcosmos i en aigües costaneres donen suport a la hipòtesi de la limitació per P a la Mar Mediterrània i a la Mar Catalana (Krom *et al.*, 1991; Margalef, 1998; Thingstad *et al.*, 1998; Moutin i Raimbault, 2002; Lucea *et al.*, 2003; Guadayol, 2007).

La relació N : P trobada en superfície, menor que la relació de Redfield, sembla indicar una limitació per N, tal com es pot observar a la Figura 2.15, on encara es troba P i Si quan el nitrat s'ha esgotat. No obstant, els baixos valors N : P podrien ser conseqüència de no tenir en compte totes les fonts de N que els

organismes del plàncton són capaços d'utilitzar (Williams, 1995; Downing, 1997). Així la relació entre en N i el P en superfície augmenta quan s'afegeix l'amoní en els càlculs (DIN : P) (Taula 2.15).

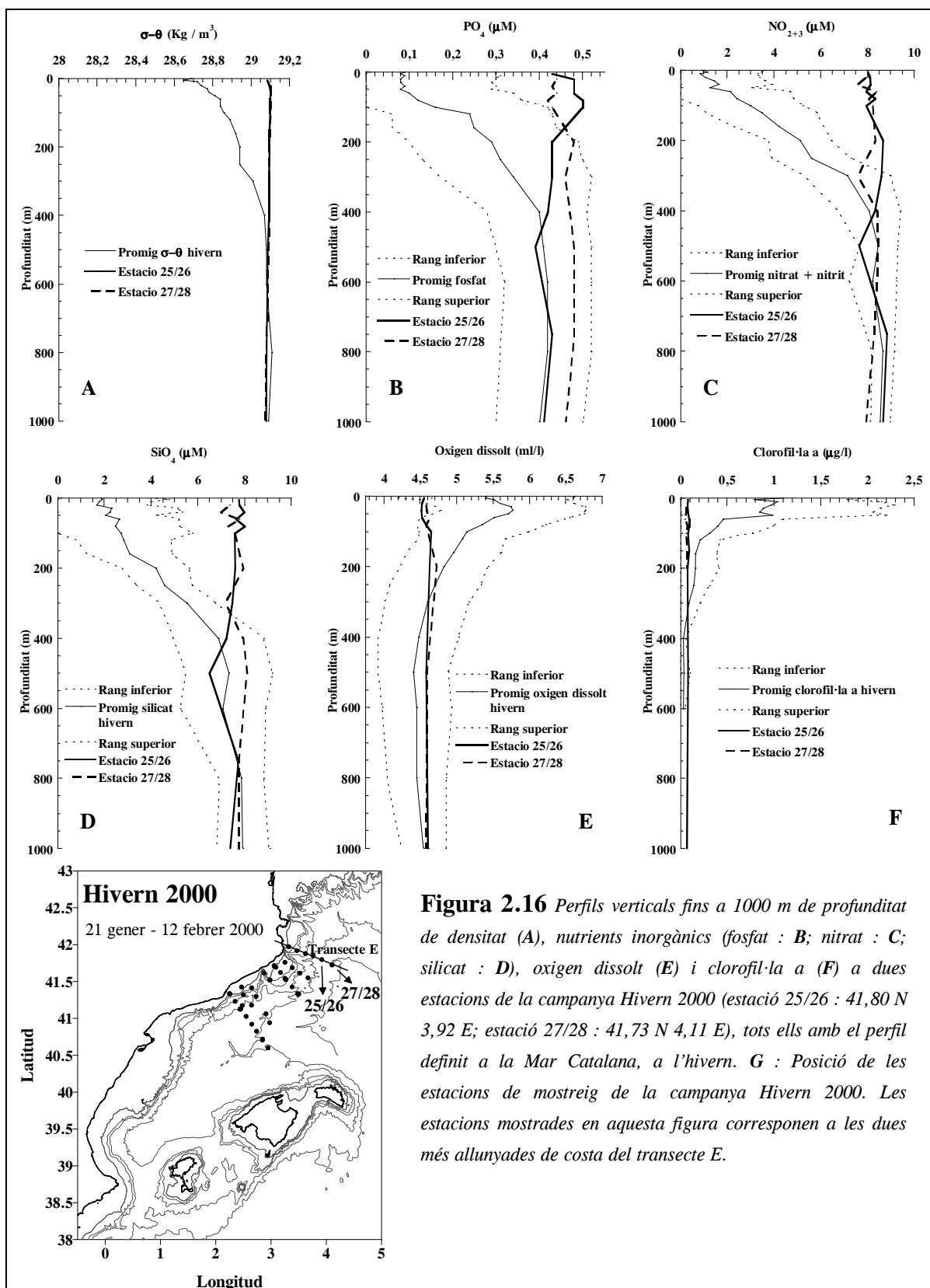


Figura 2.16 Perfils verticals fins a 1000 m de profunditat de densitat (A), nutrients inorgànics (fosfat : B; nitrat : C; silicat : D), oxigen dissolt (E) i clorofil·la a (F) a dues estacions de la campanya Hivern 2000 (estació 25/26 : 41,80 N 3,92 E; estació 27/28 : 41,73 N 4,11 E), tots ells amb el perfil definit a la Mar Catalana, a l'hivern. G : Posició de les estacions de mostreig de la campanya Hivern 2000. Les estacions mostrades en aquesta figura corresponen a les dues més allunyades de costa del transecte E.

A la Mar Mediterrània s'ha estimat que més del 50 % del N i del P totals en aigües superficials es troba en la fracció orgànica dissolta (DON i DOP) (Moutin i Raimbault, 2002). La concentració de DON en

aigües superficials es troba al voltant de $4,5 \mu\text{M}$, i disminueix en profunditat (Doval *et al.*, 1999; Raimbault *et al.*, 1999; Durrieu de Madron *et al.*, 2003; Aminot i K  rouel, 2004). La concentració de DOP a la superfície de la Mar Balear (zona que inclou la Mar Catalana)  s bastant menor, al voltant de $0,08 - 0,09 \mu\text{M}$ i, igual que en el cas de DON, és menor en aigües més profundes (Durrieu de Madron *et al.*, 2003; Aminot i K  rouel, 2004). Si sumem aquestes concentracions als valors dels nutrients inorgànics, la relació N dissolt total : P dissolt total augmenta arribant a valors entre 30 i 35 a la zona fòtica, posant altre cop de manifest la limitació per P a la Mar Mediterrània. Aquests càlculs només s'han d'interpretar com una aproximació, ja que no  s correcte calcular una relació a partir de la mitjana de les variables que es relacionen, però evidencien l'important paper que poden tenir els nutrient en forma orgànica dissolta per al creixement del fitoplàncton a la Mar Mediterrània, així com la necessitat d'incloure'ls en els anàlisis rutinaris i estudiar aquells organismes que són capaços d'utilitzar-los de manera més eficient.

En apropar-nos des de la superfície al MPC, degut a la falta de P, el N no pot ser completament utilitzat (Raimbault i Coste, 1990), de manera que el perfil de concentració de nitrat comença a augmentar a menys profunditat que el de fosfat, creant un màxim en el perfil N : P. Aquest màxim es situa per sota del MPC, i ha estat observat en varies zones de la Mar Mediterrània (oest de la Mar Mediterrània : Raimbault i Coste, 1990; conca Llevantina : Krom *et al.*, 1991; Yilmaz i Tugrul, 1998; Mar de Creta : Krasakopoulou *et al.*, 1999; Mar Adriàtica : Krasakopoulou *et al.*, 2005). A la relació DIN : P, aquest màxim no apareix, com a conseq ncia de no fer servir el mateix nombre de dades (hi ha moltes menys dades de DIN que de nitrat, Cap. 1 Taula 1.1). Quan es fa servir el mateix joc de dades, el màxim tampoc apareix en calcular la relació N : P. Per tant es fa evident que aquest màxim no sempre és present. En el següent capítol, en estudiar les diferències temporals i espacials, s'identificar  en quines condicions apareix m s freqüentment aquest màxim.

Per explicar l'alta relació N : P (respecte la de Redfield) en aigües profundes, alguns investigadors indiquen la deposició atmosfèrica, les aportacions des de rius i el possible paper d'organismes fixadors de N, especialment per part de cianobacteris i de fanerògames marines (Béthoux i Copin-Montégut, 1986; Ribera d'Alcal  *et al.*, 2003). Béthoux *et al.* (1992) estimen que la fixació de N_2 gasós pot suposar del 38 al 53 % de l'entrada de nitrat a l'oest de la Mar Mediterrània. Krom *et al.* (1991) suposen que la relació N : P també podria ser superior a Redfield degut a l'adsorpci  de fosfat al ferro que conté la pols del Sàhara. No obstant, el silicat també pot adsorbir-se sobre el ferro, competint amb el fosfat i superant-lo a concentracions altes (Konhauser *et al.*, 2007). An lisis de material orgànic particulat i detritus ($< 10 \mu\text{m}$) en el N - O de la Mar Mediterrània donen una relació N : P = 23 (Copin - Montégut i Copin - Montégut, 1983; Mostajir *et al.*, 1998), la mateixa que s'ha calculat entre les concentracions dels nutrients a 500 m de profunditat (Taula 2.16).

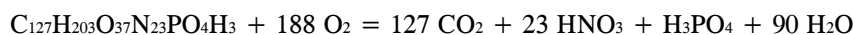
La relació N : P calculada en el nucli de la LIW i, en general, a 500 m de profunditat,  s 23, més alta que a la WMDW, i més alta també que la mitjana de totes les dades per sota de 500 m on coincideix amb el valor descrit per la Mar Mediterrània occidental (Copin - Montégut i Copin - Montégut, 1983; Béthoux i Copin - Montégut, 1988; Ribera d'Alcal  *et al.*, 2003). Aquest valor més elevat de la relació N : P, així com el mínim d'oxigen dissolt i possibles màxims de fosfat i nitrat poden estar relacionats amb la hidrologia a aquesta profunditat (500 - 600 m), que coincideix amb el límit entre la LIW i la WMDW. Tot i que s'ha suggerit que la desnitrificació podria ser la causant de la disminució del nitrat en aigües profundes, aquest procés requereix condicions de baixes concentracions d'oxigen (Riley, 1971; Millero, 1996), que no trobem en aigües profundes de la Mar Catalana.

Els valors de les relacions Si : P i Si : N en aigües profundes ($\sim 22 - 23$ i ~ 1 respectivament, per sota de 1400 m a partir d'on la concentració de Si s'estabilitza), son similars, però no iguals que les d'altres investigadors descrites a l'oest de la Mar Mediterrània (Si : N ≤ 1 , Ribera d'Alcal  *et al.*, 2003; N : Si : P = $22 : 19,5 : 1$, Béthoux *et al.*, 2002a; $31,5 : 26,5 : 1$, a Gibraltar, Dafner *et al.*, 2003). Probablement la

diferència és deguda a les diferents profunditats de mostreig a què corresponen aquests valors, i respecte els valors de Dafner *et al.* (2003) a la diferència espacial entre la Mar Catalana i Gibraltar, on s'ha pogut acumular més material inorgànic dissolt. El fet que les relacions Si : N i Si : P en superfície siguin superiors al valor que es troba en aigües profundes, és a dir, més gran que 1 i 23, indica que la limitació per Si no és un cas freqüent a mar obert a la Mar Catalana.

Assumint que la disminució d'oxigen dissolt en profunditat només és deguda a la remineralització de la matèria orgànica, es pot estimar la quantitat de carboni regenerat a partir de la relació $-O_2 / C = 170 / 117$ (Anderson i Sarmiento, 1994). Segons aquest model, a la Mar Catalana, la quantitat de C regenerat en el nucli de la LIW, a la WMDW i com a mitjana per sota de 500 m de profunditat és de $123,1 \pm 34,2$; $95,3 \pm 30,8$; i $109,4 \pm 23,7 \mu\text{M}$ de C respectivament. Però aquesta relació proposada per Anderson i Sarmiento (1994) no inclou dades provinents de la Mar Mediterrània, i, a més, posa de manifest que la zona en la què pitjor s'ajusta la Relació de Redfield és l'Oceà Atlàntic Nord, per tant aquests valors s'han de revisar amb dades provinents directament de la Mar Catalana.

Com s'ha dit anteriorment, a la Mar Catalana, es pot considerar que la major part de la matèria orgànica és remineralitzada abans d'arribar a 500 m, profunditat a partir de la qual les concentracions de fosfat i nitrat són constants. Anderson (1995) desenvolupa un model per calcular la composició en biomolècules (proteïnes, carbohidrats i lípids) de la matèria orgànica, a partir dels nutrients remineralitzats i l'oxigen utilitzat. Aquest model considera la composició de proteïnes i lípids segons Laws (1991), i que els carbohidrats són principalment polisacàrids (Strickland, 1965). La composició de la matèria orgànica remineralitzada, seguint el model proposat per Anderson (1995), i assumint que els àcids nucleics són un 10 % (Fraga i Pérez, 1990) és : 67,4 % de proteïnes, 11,4 % de lípids i 11,3 % de carbohidrats. L'equació que descriu l'oxidació completa de la matèria orgànica amb aquesta composició, respecte un mol de P, és :



Els valors de lípids i carbohidrats es troben entre els rangs que proposa Anderson (1995) en el seu model (5 - 31 % per lípids i 5 - 41 % per carbohidrats, sense tenir en compte els àcids nucleics), però les proteïnes es troben lleugerament per sobre del rang proposat (47 - 63 %).

Per fer aquest càlcul, no s'han restat els nutrients "preformats", és a dir, els que existien en la massa d'aigua en el moment de la seva formació. Però l'est de la Mar Mediterrània, on es forma l'aigua llevantina que és la que trobem a la profunditat on estem fent els càlculs, es caracteritza per ser "ultraoligotròfica" (Thingstad *et al.*, 2005), amb valors superficials de nutrients més baixos que els que trobem a la superfície de la Mar Catalana. Per tant, les concentracions de nutrients en aigües profundes es corresponen majoritàriament a la remineralització de la matèria orgànica de la capa fòtica i que ha sedimentat (Béthoux *et al.*, 2002b). L'equació proposada anteriorment correspon a la remineralització que ha tingut lloc des del moment de la formació de la massa d'aigua llevantina fins arribar a la Mar catalana.

2.5 Conclusions i resum del capítol

En aquest capítol es defineixen per primera vegada els rangs de concentracions, tenint en compte la profunditat, de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a* a la Mar Catalana. Aquest rangs resulten després d'un treball estadístic, detallat a l'apartat 1.8 del capítol anterior. Un cop definits els rangs de concentració, s'ha estudiat quantes dades, entre totes les reunides de campanyes oceanogràfiques i de bases de dades de la zona, s'inclouen en els rangs i quantes queden fora dels rangs. No s'ha d'interpretar que totes les

dades que estan fora dels rangs no són vàlides (per exemple per errors instrumentals o metodològics), ja que els moviments de barreja relacionats amb la hidrologia de la zona poden alterar els perfils de nutrients en profunditat. Això és una conseqüència d'haver utilitzat profunditats en lloc de la densitat de l'aigua per definir els rangs de concentració.

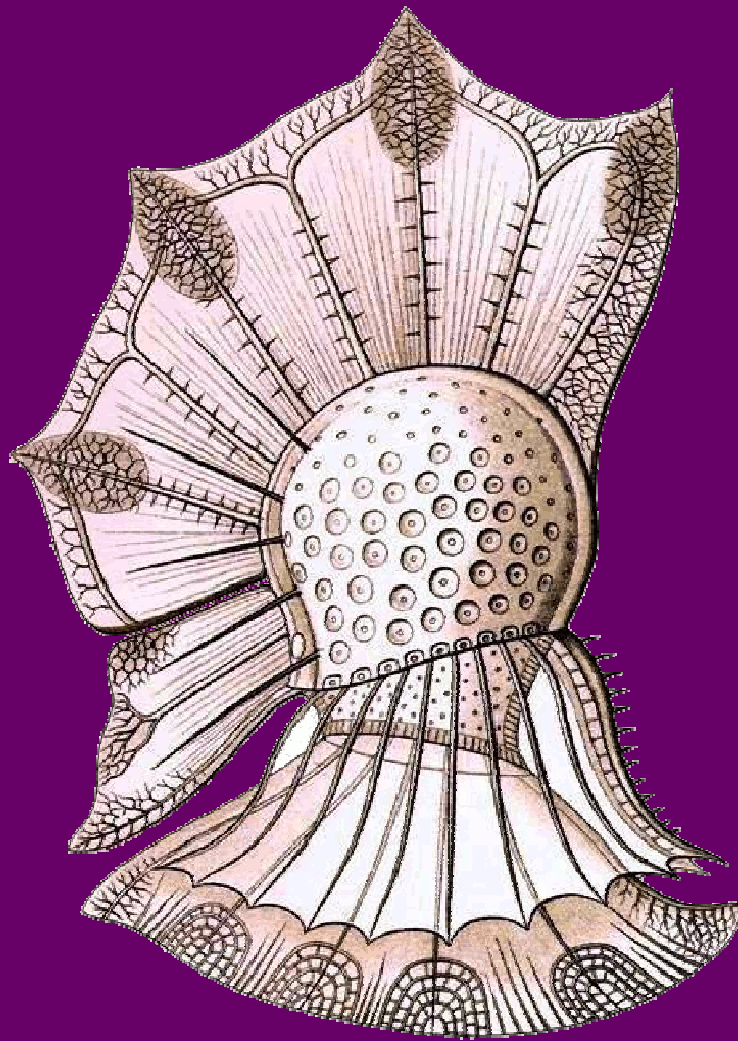
Així, a l'àrea MEDOC, la intensa barreja vertical que té lloc a l'hivern i que porta com a conseqüència la creació d'aigua profunda (WMDW), causa que els perfils tant per a la densitat com per a nutrients, oxigen dissolt i clorofil·la *a* siguin verticals. És a dir, tota la columna d'aigua té característiques de WMDW. Altres desviacions en el perfil de concentració en profunditat descrits en aquest treball poden trobar-se en canyons submarins, en estructures de remolins i filaments, en zones d'aflorament i en estacions properes a zones de front.

En els perfils de concentració es poden identificar estructures ja descrites per la zona (veure Estrada, 1999), essent les més importants les següents : (1) la nitraclina es situa per sobre de la fosfoclina, (2) la posició del MPC coincideix amb la posició de la nitraclina i del màxim de nitrit, (3) el màxim d'oxigen dissolt es situa per sobre del MPC, i (4) l'augment de Si en profunditat és més lent que l'augment de la resta de nutrients. Però en el cas de l'amoní, degut a un menor nombre de dades i una major dispersió entre elles, no es poden observar estructures gaire evidents, com la coincidència dels màxims d'amoní i de clorofil·la, descrits en altres zones oligotròfiques.

Un cop coneguda la distribució dels nutrients es pot determinar la relació entre les diferents variables per estudiar l'estequiometria. En primer lloc s'han descrit els perfils que formen les relacions entre nitrat, fosfat, silicat i AOU, i s'han identificat estructures també descrites a la mar Mediterrània, com el màxim en la relació N : P a l'alçada del MPC, com a conseqüència de la limitació de la disponibilitat de P en el MPC. Aquest màxim però, desapareix en afegir l'amoní per fer la relació DIN : P, fent evident que aquest màxim no és una estructura constant, sinó que pot tenir una distribució espacial o temporal variable que es determinarà amb més detall en el capítol següent.

El fet que a partir de 500 – 600 m les concentracions de nitrat i fosfat no variïn amb l'augment de profunditat, s'interpreta com que la major part de la matèria orgànica que sedimenta des de la capa fòtica és remineralitzada abans d'arribar a aquesta profunditat. Així, l'estudi de l'estequiometria entre les diferents variables a 500 m (SL = 17) amb el model d'Anderson (1995) i amb el valor Si : P (mitjana per sota de 1400 m), ha permès establir a la Mar Catalana la relació - O₂ : C : N : P : Si = 188 : 127 : 23 : 1 : 23.

Per tant, els rangs definits en aquest treball són una bona referència de cara a futurs estudis de la distribució de nutrients, oxigen dissolt i clorofil·la *a*, i altres processos que relacionen aquestes variables entre sí a la Mar Catalana. Però cal tenir en compte que aquests perfils són resultat d'un treball estadístic, i poden alterar-se per fenòmens de mesoescala i per efectes continentals, i correspon a cada investigador valorar si les dades del seu treball són vàlides o no, tant si es troben dins com a fora d'aquests rangs. A més, a part de les variacions hivernals exposades en aquest capítol, altres característiques dels perfils de concentració de les diferents variables, com la posició de la nutriclina o del MPC poden variar en les diferents estacions de l'any. Les variacions estacionals es descriuen en el següent capítol.



Capítol 3.

Variacions en les distribucions
de nutrients, oxigen dissolt
i clorofil·la *a*
a la Mar Catalana

Capítol 3. Variacions en les distribucions de nutrients, oxigen dissolt i clorofil·la *a* a la Mar Catalana

Un cop definits els rangs de concentració i les distribucions en fondària de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a* (Cap. 2), en aquest capítol s'estudia la variació espacial i temporal en les distribucions d'aquestes variables. Per definir els rangs de concentracions s'ha utilitzat el criteri d'ampliar el número de desviacions estàndards a partir de la mitjana a la zona de la plataforma continental (fins a 200 m de fons), respecte a les estacions de mar obert (Conkright *et al.*, 2002). L'objectiu que es persegueix és evitar disminuir la variabilitat natural en aquesta zona, deguda a la proximitat amb la zona continental. A la primera part d'aquest capítol ens plantegem si aquest criteri és realista a la zona que estem estudiant.

Les variacions temporals estudiades son de dos tipus : anuals, relacionades amb processos estacionals (apartat 3.2), i temporals, és a dir, estudiar si existeix alguna tendència a augmentar o a disminuir la concentració d'aquestes variables al llarg dels anys (apartat 3.3). L'estructura del capítol consisteix, per a major claredat de lectura, en exposar els resultats i seguidament fer-ne la discussió en cada apartat. Per finalitzar es resumeixen els resultats i les conclusions més rellevants.

3.1 Variacions espacials : la plataforma continental i el mar obert

El rang de concentració de les diferents variables oceanogràfiques és més o menys ampli segons si el perfil pertany a la plataforma continental o a mar obert (veure Cap. 1). L'ampliació dels rangs en zones amb influències continentals té com a objectiu evitar desestimar dades que poden ser reals, ja que la dispersió d'algunes variables augmenta considerablement en aquestes zones. Un cop establerts els rangs de concentració per les diferents variables a la Mar Catalana, tant a la plataforma continental com a mar obert (Cap. 2), s'estudia a continuació si realment existeixen diferències en les concentracions de les diferents variables oceanogràfiques entre aquestes dues zones.

En general, les principals semblances i diferències que s'observen entre els perfils de concentració en profunditat entre la plataforma continental i el mar obert són (Fig 3.1) : (1) no hi ha diferències des de la superfície fins a 80 m en les concentracions mitjanes de fosfat, nitrat, amoni, silicat, oxigen dissolt i AOU; (2) a partir de 80 m les concentracions de fosfat, nitrat i AOU són més altes a mar obert que a la plataforma continental, la concentració de silicat ho és a més profunditat (a partir de 100 – 120 m), mentre que l'oxigen dissolt és menor; (3) les concentracions de nitrit i de clorofil·la *a* són més altes a la plataforma continental que a mar obert en tota la columna d'aigua (també observat al N – O de la Mar Mediterrània per Velásquez, 1997), excepte en el MPC (primavera – tardor) i màxim superficial (hivern), on la concentració de clorofil·la *a* a mar obert és més elevada; (4) a l'hivern, les concentracions de nitrit i clorofil·la *a* a la plataforma continental es mantenen bastant elevades per sota de 100 m; i (5) el perfil d'amoni és similar a plataforma i a mar obert.

S'observa que les concentracions mitjanes en estacions de mar obert i plataforma continental són equivalents en la majoria de les variables (excepte en els casos de nitrit i de clorofil·la *a*), si més no per sobre de 100 m de profunditat. Ho serà també la variació de les dades a partir d'aquesta mitjana? Cal recordar que els rangs establerts amb el control de qualitat s'han estudiat utilitzant estacions de mar obert (amb més de 400 m de fons). Ara es pretén comprovar si és realment necessari ampliar els rangs en estacions oceanogràfiques més properes a la costa a la Mar Catalana.

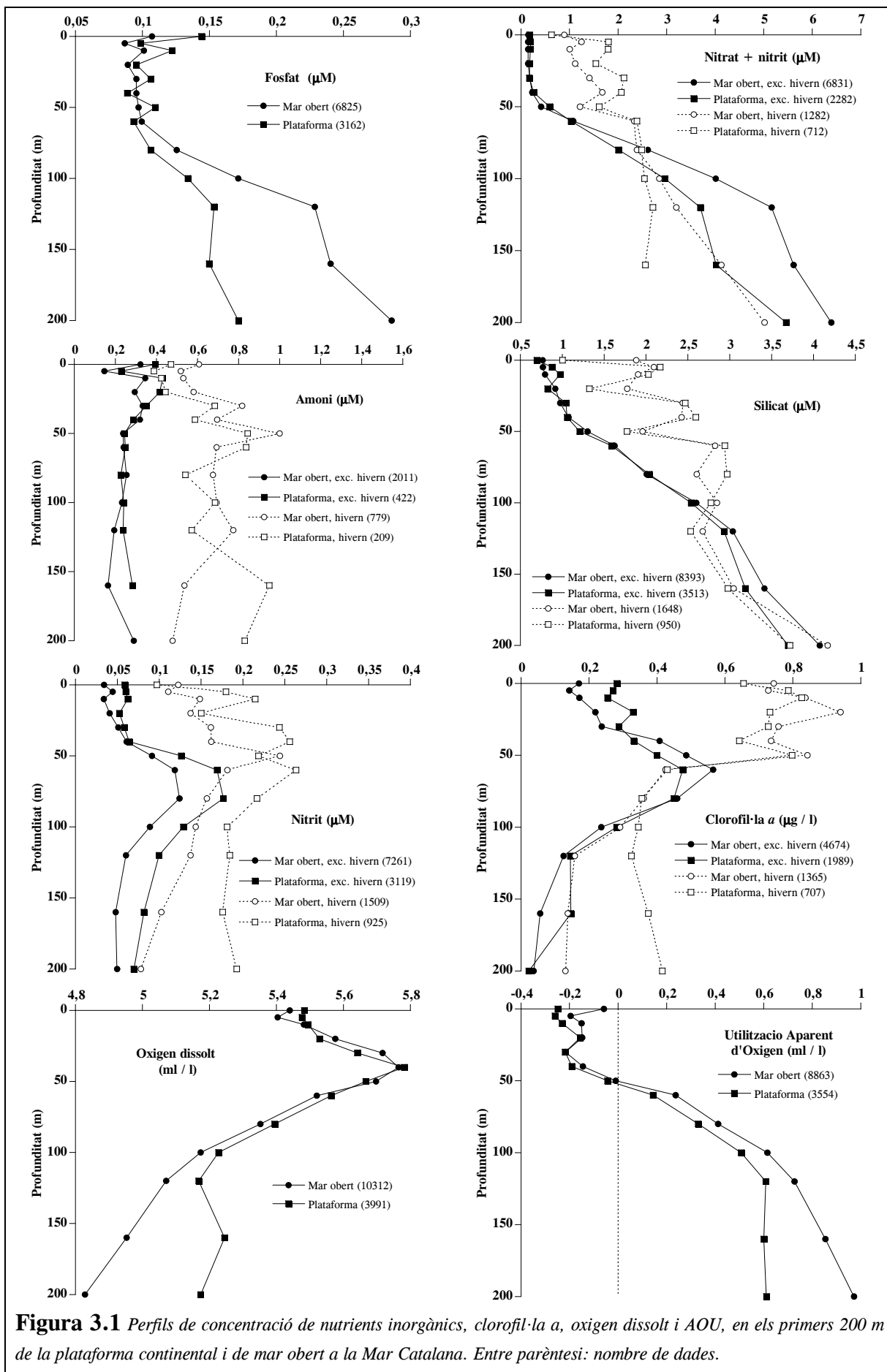


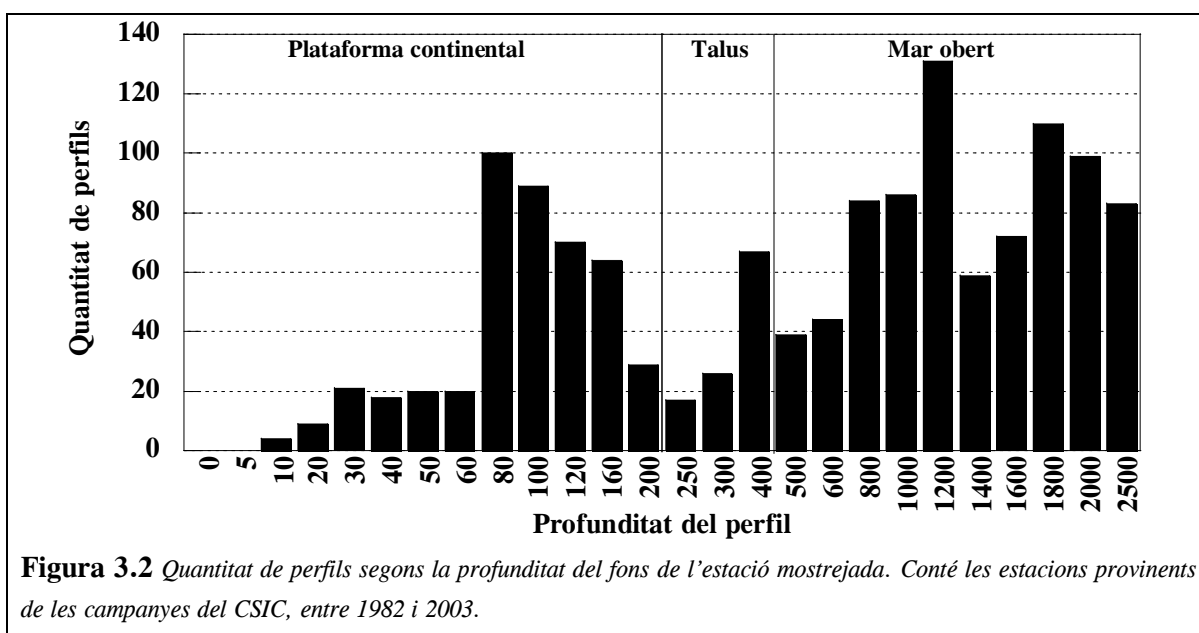
Figura 3.1 Perfils de concentració de nutrients inorgànics, clorofil-la a, oxigen dissolt i AOU, en els primers 200 m de la plataforma continental i de mar obert a la Mar Catalana. Entre parèntesi: nombre de dades.

Per fer aquesta comprovació s'han aplicat els rangs establert per a estacions de mar obert a les estacions de la plataforma continental i s'ha estudiat quantes dades queden fora d'aquests nous rangs més restrictius. Els rangs per a estacions de mar obert comprenen la mitjana ± 3 desviacions estàndard (a plataforma són 4 desviacions estàndard) des de SL 0 a 10 (0 – 105 m de profunditat) i una desviació estàndard més per sota de SL 10 en ambdues zones.

Els resultats indiquen que només s'exclourien un 1 % de les dades de fosfat i nitrat, i un 1,5 % de les dades de silicat. En el cas de l'oxigen dissolt, el nombre de dades es veuria reduït en un 3 %, però tot i aquestes reduccions de dades, totes aquestes variables no es veuen reduïdes en més d'un 5 % del total de dades disponibles en la plataforma continental. Aquest fet suggereix que l'augment del nombre de desviacions estàndard a partir de la concentració mitjana per definir els rangs a la plataforma continental a la Mar Catalana, pot ser excessiu en el cas d'aquestes variables (fosfat, nitrat, silicat i oxigen dissolt). El fet que la concentració màxima d'oxigen dissolt en plataforma (7,11 ml/l) sigui superior a la concentració més alta en el rang proposat a MEDATLAS (7,0 ml/l) també reforça aquesta idea.

En els casos del nitrit i de la clorofil·la *a*, més d'un 5 % de les dades ja superen els rangs de plataforma. En comprovar quantes dades superen els rangs de mar obert, els percentatges augmenten fins a un 8 % de les dades de clorofil·la *a* i fins al 10 % en el cas del nitrit. Aquesta major amplitud del rang de concentració de la clorofil·la *a* i del nitrit en plataforma respecte a mar obert fan que sigui adequat augmentar l'amplitud dels rangs de plataforma respecte els de mar obert. Això també pot ser cert en el cas de l'amoni, que veuria reduït el nombre de dades per a plataforma en un 6 % del total de les dades. Així, en comparació amb la resta de variables, les concentracions de nitrit, amoni i clorofil·la *a* són més variables i és per tant adequat ampliar els rangs a la plataforma continental a la Mar Catalana.

En aquest treball, seguint Fichaut *et al.* (1997), s'ha considerat la plataforma continental com aquella zona entre 0 i 200 m de fons. Les campanyes de què disposem (tant les del CSIC com les de MEDATLAS i MATER) s'han realitzat amb vaixells oceanogràfics que poques vegades s'han apropat prou a la zona litoral (la zona costanera més propera a terra), estant aquesta subestimada en el conjunt de dades reunides (Fig. 3.2). L'histograma de la Figura 3.2 està fet amb les dades provinents de les campanyes recopilades del CSIC, però no varia gaire quan es construeix per cada variable individualment i afegint les dades de MEDATLAS i MATER.



A la costa catalana existeix una alta variabilitat en les concentracions de nutrients inorgànics i clorofil·la *a*, depenent de si aquesta està formada per platges, zones rocoses o ports, i que rebí la influència d'aigües continentals (rius) i/o urbanes (Flo i Camp, 2005). Per exemple, a la Badia de Blanes s'han detectat màxims de concentració de nutrients en superfície, especialment a l'estiu, degut a descàrregues antropogèniques derivades del turisme (Duarte *et al.*, 1999; Guadayol, 2007). Puig que en estacions de plataforma les concentracions superficials de nutrients a l'estiu són les més baixes per tot l'any (apartat 3.2 d'aquest capítol), aquestes descàrregues des de la costa només deuen tenir efectes locals (Flo i Camp, 2005).

Per tant, els rangs que s'han definit en aquest treball per a la plataforma podrien ser vàlids per a zones en les que no arribin els efectes de les aportacions fluvials o urbanes, és a dir, des de 30 – 40 m de fons fins a 200 m, corresponent al límit de la plataforma continental. En aquelles zones que sí que es troben influenciades per aquest tipus d'aportacions, els rangs de concentracions de nutrients, oxigen dissolt i clorofil·la *a* podrien ser encara més amplis.

Per comprovar aquesta idea, hem aplicat el control de qualitat per a estacions de plataforma a dades de nutrients i clorofil·la *a* procedents del projecte PUEDEM. En aquest projecte es realitza una sortida mensual davant de Barcelona (davant de les platges de la Barceloneta i el Bogatell) que mostreja les estacions de la Figura 1.9, i s'analitzen rutinàriament nutrients inorgànics (que són sempre congelats) i clorofil·la *a*. Les dades que hem utilitzat comprenen un període de 4 anys, des de març de 2002 fins a juny de 2006 per els nutrients i fins novembre de 2005 per a clorofil·la *a*. La profunditat del fons de les estacions augmenta gradualment des de 10 m (estacions X.1) fins a 40 m (estacions X.4). La profunditat de l'estació mostrejada en el Port Olímpic és de 3 m.

Els rangs inicials (calculats a partir d'un histograma de freqüències per a totes les dades de cada variable, sense dividir-les en SLD) i finals (mitjana de les dades incloses en el rang inicial ± 3 desviacions estàndard) resultants en utilitzar aquestes dades es troben a la Taula 3.1. En aquesta zona propera a la ciutat de Barcelona, els rangs finals per a nitrat, nitrit, amoni i clorofil·la *a* són més amplis que els definits per a la plataforma continental a partir de dades d'estacions de mar obert (Cap. 2). El rang per a nitrat és similar al descrit per a l'hivern per estacions de mar obert. En canvi, per a fosfat i silicat, els rangs definits en aquestes estacions properes a la costa estan inclosos en els rangs descrits per a la plataforma continental de la Mar Catalana. Aquests resultats no varien si s'utilitzen només les dades de superfície.

Taula 3.1 Estudi dels rangs de concentracions de nutrients inorgànics (en μM) i clorofil·la *a* (en $\mu\text{g/l}$) a la zona pròxima a la ciutat de Barcelona. Rang Inicial (RI) : calculat a partir d'un histograma de freqüències; Rang Final : calculat a partir de la mitjana ± 3 desviacions estàndard de les dades incloses en el RI; *n* : quantitat de dades.

	Fosfat	Nitrat	Nitrit	Amoni	Silicat	Clorofil·la <i>a</i>
Rang Inicial, límit inferior	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,48
Rang Inicial, límit superior	0,25	3,00	>1,0	2,8	2,5	3,84
Mitjana del RI	0,11	1,12	0,49	1,35	1,11	1,22
Desviació estàndard del RI	0,06	0,80	0,40	0,73	0,62	0,84
n	764	498	508	322	519	313
Rang Final, límit inferior	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rang Final, límit superior	0,28	3,51	1,67	3,54	2,96	3,73

Per tant, s'observa que les concentracions superficials mitjanes de fosfat i silicat són les que menys varien en les diferents zones de la Mar Catalana (costa, plataforma i mar obert). El rang de fosfat per a la

zona costanera es troba fins i tot dins del rang descrit per a estacions de mar obert (més restrictiu que per a estacions de la plataforma continental), mentre que el de silicat es troba entre els rangs descrits per estacions de mar obert i de plataforma continental. Per tant, és probable que els rangs de plataforma per aquestes variables estiguin sobreestimats.

3.2 Variacions anuals : estacionalitat

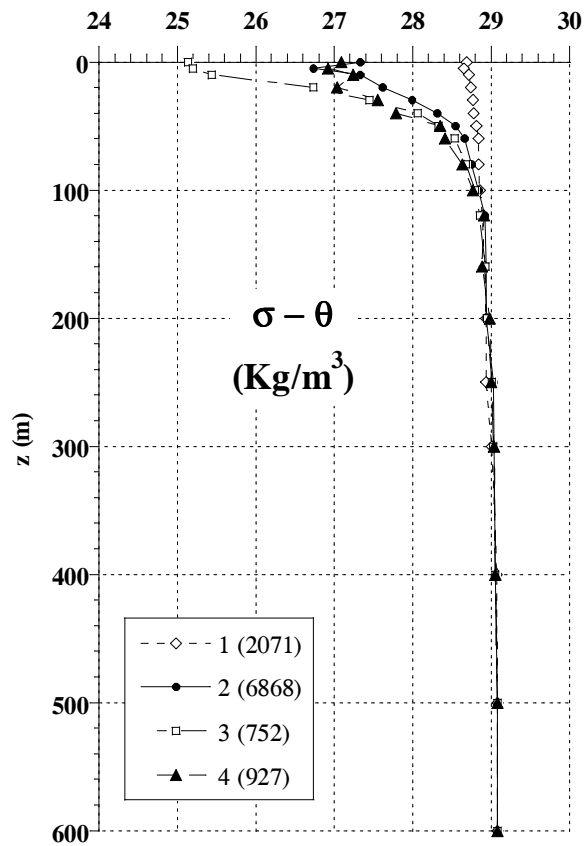
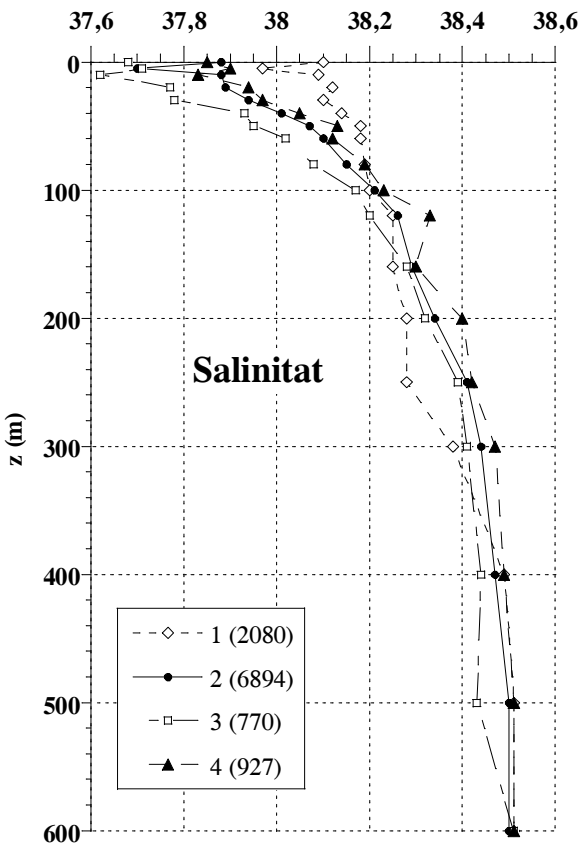
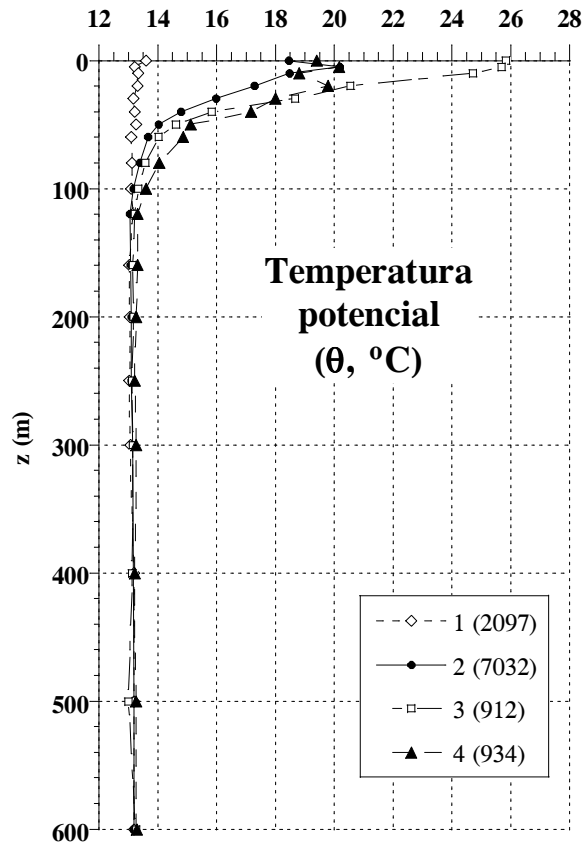
En aquest apartat s'estudia com varia la concentració de nutrients, oxigen dissolt i clorofil·la *a* segons l'estació de l'any. Cal recordar que les estacions de l'any s'han definit segons el grau d'estratificació de la columna d'aigua, de manera que es considera hivern quan la columna d'aigua està barrejada i no existeix estratificació, i es considera estiu quan l'estratificació és màxima (Cap. 1, Taula 1.4). En primer lloc, es descriuen els perfils en les diferents estacions de l'any, comparant-los entre ells i respecte el perfil anual del capítol anterior. Més endavant, agrupant les dades en tres capes d'aigua (superficial : 0 – 100 m, intermèdia : 200 – 600 m, i profunda : 600 m – fons) es discuteix si aquestes variacions són estadísticament significatives. Aquestes capes d'aigua corresponen aproximadament amb els límits de les masses d'aigua superficial (SW), llevantina (LIW) i profunda (WMDW) a la Mar Catalana.

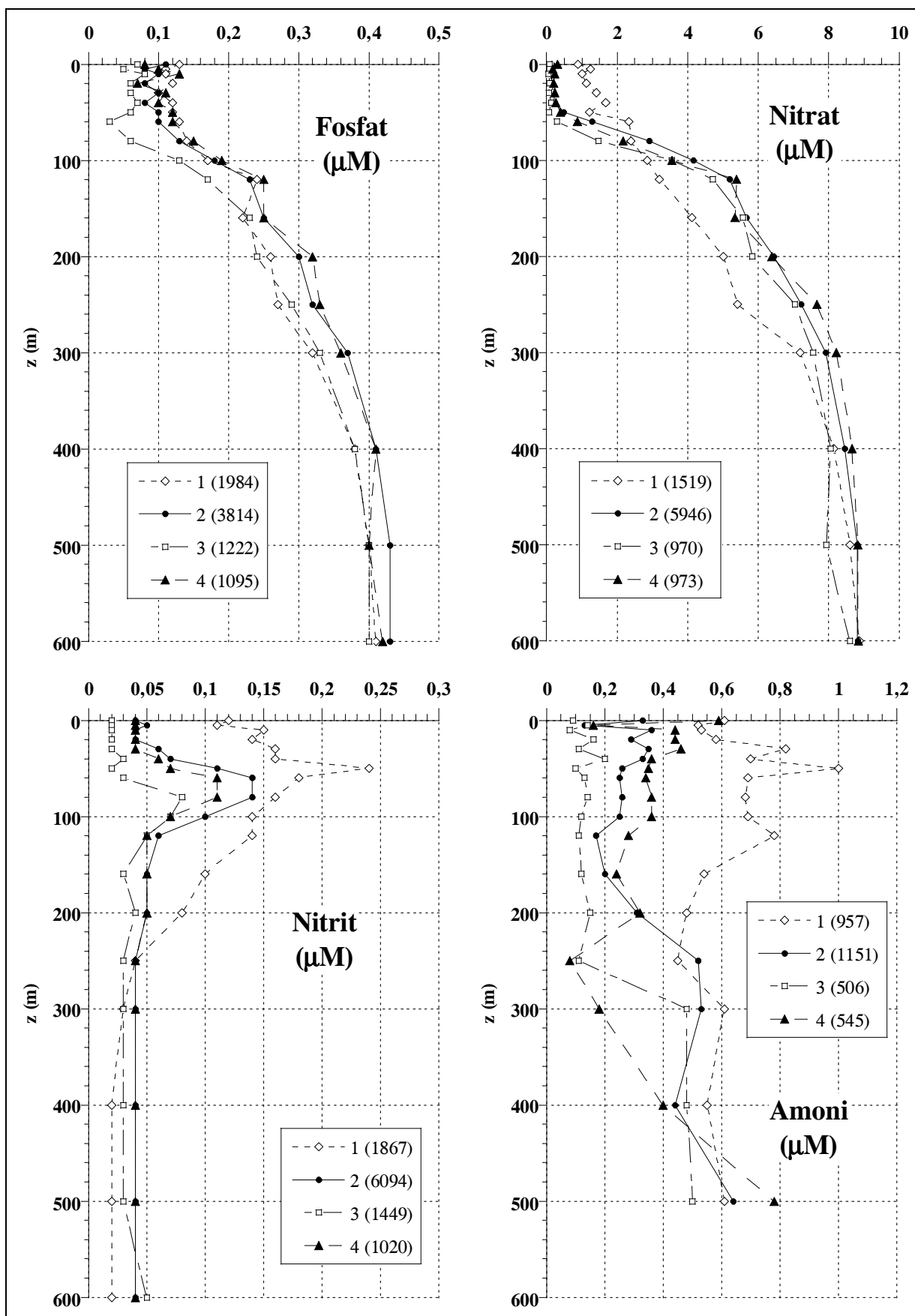
3.2.1 Perfils de concentració

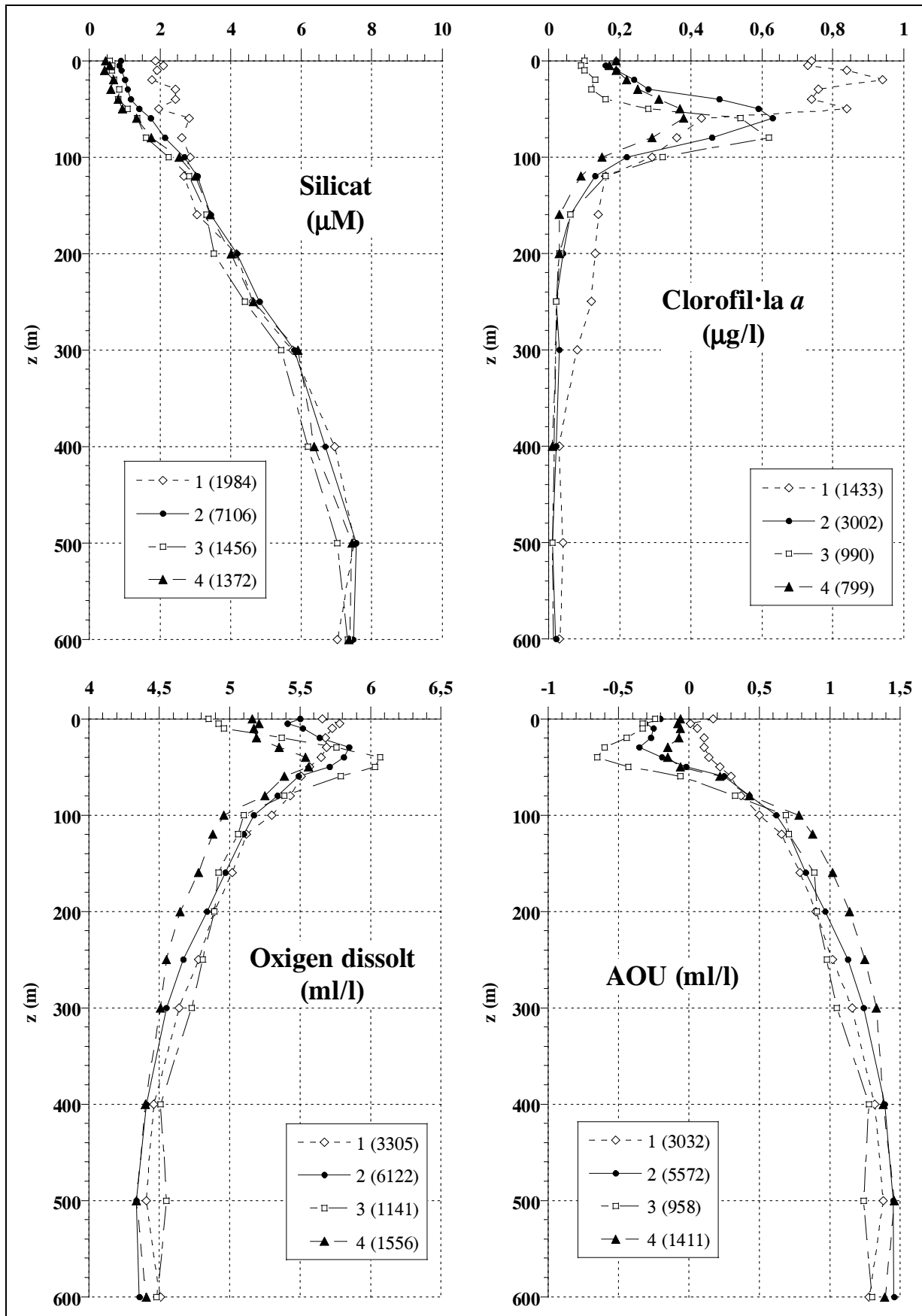
En els primers 100 m de la columna d'aigua s'observa una clara estacionalitat de la T superficial (Fig. 3.3), tal com han descrit altres investigadors (Salat, 1996; Duarte *et al.*, 1999), que condiciona en gran mesura el grau d'estratificació de la columna d'aigua (Cap. 1, Fig. 1.5) (Velásquez, 1997). A l'estiu els valors de T superficial són màxims (26 °C de mitjana de 0 a 5 m de profunditat), durant la primavera i tardor els valors més superficials es troben entre 18 i 20 °C, i a l'hivern la temperatura es troba al voltant de 12 °C a tota la columna d'aigua, podent existir fins i tot inversió tèrmica (Salat, 1996). La S superficial no mostra diferències tan marcades com la temperatura, però tot i això ens trobem valors més elevats a l'hivern (Fig. 3.3), ja que per una part l'evaporació per efecte del vent és més important que a la resta de l'any, i per l'altre es produeix una barreja amb aigües profundes més salades que l'aigua superficial (Salat, 1996). Com a conseqüència, la densitat de l'aigua superficial també té variacions estacionals, essent màxima durant l'hivern i mínima a l'estiu (Fig. 3.3).

L'estacionalitat a la capa superficial de la Mar Catalana també és evident en la resta de variables (Fig. 3.3). En general, els valors més baixos per a totes les variables es troben a l'estiu. En el cas del silicat les concentracions a la tardor també són tan baixes com a l'estiu. Les baixes concentracions a l'estiu de clorofil·la *a* i d'oxigen dissolt es troben només en els primers metres (0 – 10 m i 0 – 50 m respectivament), després augmenten i formen un màxim a 40 – 50 m i 80 m cada un, que superen els valors de les altres estacions de l'any a la mateixa profunditat. Els valors més elevats en totes les variables es troben a l'hivern. Els valors de fòsfor a l'hivern però, són pràcticament els mateixos que a la tardor. Aquest cicle estacional en la concentració superficial de nutrients, mínimes a l'estiu i màximes a l'hivern, coincideix amb la distribució global del fòsfor en els oceans (Conkright *et al.*, 2000).

Figura 3.3 Perfils estacionals de temperatura potencial (θ , °C), salinitat, $\sigma - \theta$ (Kg/m^3), fosfat (μM), nitrat (μM), nitrit (μM), amoni (μM), silicat (μM), clorofil·la a ($\mu\text{g/l}$), oxigen dissolt (ml/l) i utilització aparent d'oxigen (AOU, ml/l) a la Mar Catalana entre la superfície i 600 m de profunditat. 1 ~ Hivern; 2 ~ Primavera; 3 ~ Estiu, 4 ~ Tardor.







La posició del MPC varia en profunditat i intensitat segons l'estació de l'any, situant-se entre 40 i 100 m entre primavera i tardor (Estrada, 1985a, b, 1991; Velásquez, 1997; Bahamón i Cruzado, 2003), i entre 20 i 70 m a l'hivern (Estrada *et al.*, 1999). El MPC a l'estiu i a la primavera arriben al mateix valor mitjà (0,6 µg/l), i el de tardor és més petit (0,38 µg/l), essent la profunditat mitjana del màxim d'estiu més profunda (80 m) que la dels màxims de primavera i tardor (60 m) (Fig. 3.3).

La AOU en superfície a l'hivern, època en que es forma WMDW al Golf de Lleó i en el Nord de la Mar Catalana, mostra que l'aigua es troba lleugerament subsaturada en oxigen (Fig 3.3). Això implica que els valors d'AOU calculats en aigües profundes podrien estar subestimats entre 0,06 i 0,30 ml/l (entre 5 i 25 % a la WMDW, Apèndix D, Taula D.7). Per fer aquesta estima per la LIW es necessitaria conèixer la concentració d'oxigen dissolt a la superfície de l'est de la Mar Mediterrània, en aquelles zones on es forma aquesta massa d'aigua. Si les condicions fossin similars respecte les trobades a la Mar Catalana, la AOU estaria subestimada entre un 4 – 5 % i un 21 – 24 % a la profunditat del màxim d'AOU (500 m).

En general, les estructures identificades en els perfils anuals definits en el Capítol 2 es repeteixen en les diferents estacions : el màxim d'oxigen dissolt es troba lleugerament per sobre del MPC, i aquest i el màxim de nitrit es troben a la mateixa profunditat. El MPC també coincideix en profunditat amb la nitraclina en les diferents estacions de l'any en les que es pot observar el màxim, i aquesta està per sobre de la fosfoclina.

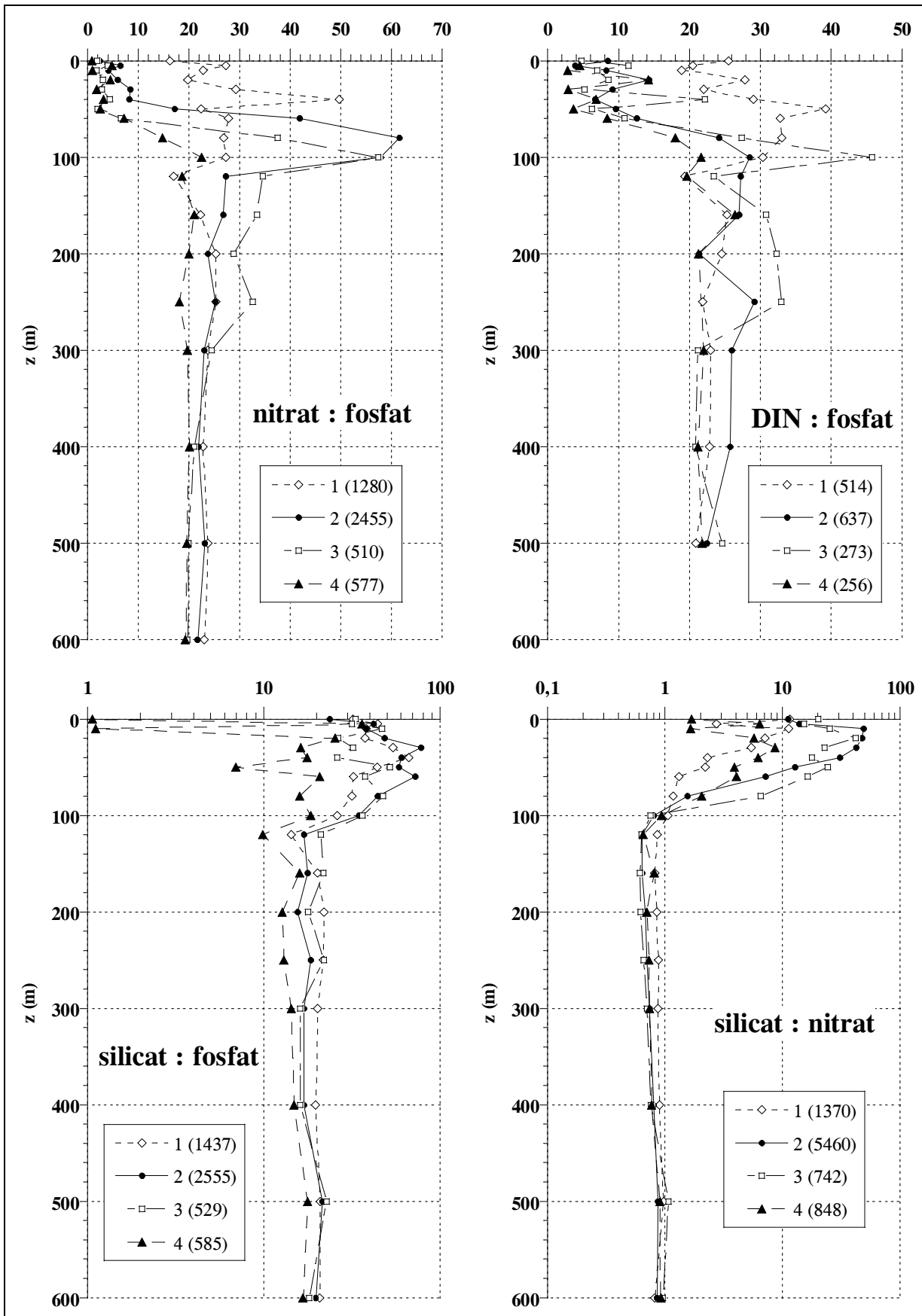
3.2.2 Estequiometria

El perfil anual de la relació nitrat : fosfat (N : P) es caracteritza per en primer lloc tenir valors menors a la relació de Redfield (N : P = 16) i als de l'aigua profunda (N : P = 22) en superfície, i en segon lloc per la formació d'un màxim a l'alçada de MPC. Aquest patró no es repeteix en tots els perfils estacionals (Fig. 3.4). El perfil d'hivern es caracteritza per ser pràcticament vertical, amb valors superiors a la relació de Redfield i similars als d'aigües profundes, amb un màxim a 40 m. El perfil de tardor, en canvi, no mostra cap màxim, augmentant des de valors baixos en superfície (0 – 50 m) fins a 20 a 100 m, des d'on es manté constant en profunditat. Els perfils N : P a la primavera i a l'estiu també augmenten des de valors baixos en superfície fins a 20 – 22, creant un màxim a 80 i 100 m respectivament, és a dir, a l'alçada de la fosfoclina. A la plataforma continental només apareix aquest màxim a la primavera, aquest cop a 60 m (Apèndix D, Fig. D.13D).

En els perfils DIN : fosfat, els valors superficials són més elevats i desapareix el màxim de la primavera, mantenint-se únicament el màxim a l'estiu a 100 m de profunditat (Fig. 3.4). No té sentit que una relació disminueixi quan s'augmenta el valor del numerador (DIN = nitrat + nitrit + amoni), per tant s'interpreta que aquest conjunt de dades no és suficientment gran com per descriure les relacions entre el N i el P en forma de nutrients a la Mar catalana. Això es pot comprovar en representar el perfil nitrat : fosfat amb el mateix conjunt de dades, també desapareixen els màxims existents a l'alçada del MPC.

Les diferències estacionals en els perfils de Si : N es troben principalment per sobre 100 m de profunditat, amb valors bastant superiors a la unitat. A partir de 120 m de profunditat, la relació disminueix al voltant de 0,65 i continua augmentant progressivament fins arribar gairebé a la unitat al final de la columna d'aigua (Fig. 3.4). La relació Si : P forma un perfil similar al de la relació Si : N, amb valors elevats en superfície (majors que els de la relació Si : N, Apèndix D, Taules D.15 i D.16), i que per sota de 100 m disminueixen per sota del valor que es troba en aigües profundes (Si : P = 21). Sota la capa fòtica, degut a la

remineraltzació més ràpida de fosfat i nitrat respecte el silicat, els valors de les relacions Si : N i Si : P disminueixen per sota dels valors que s'assoleixen en profunditat.



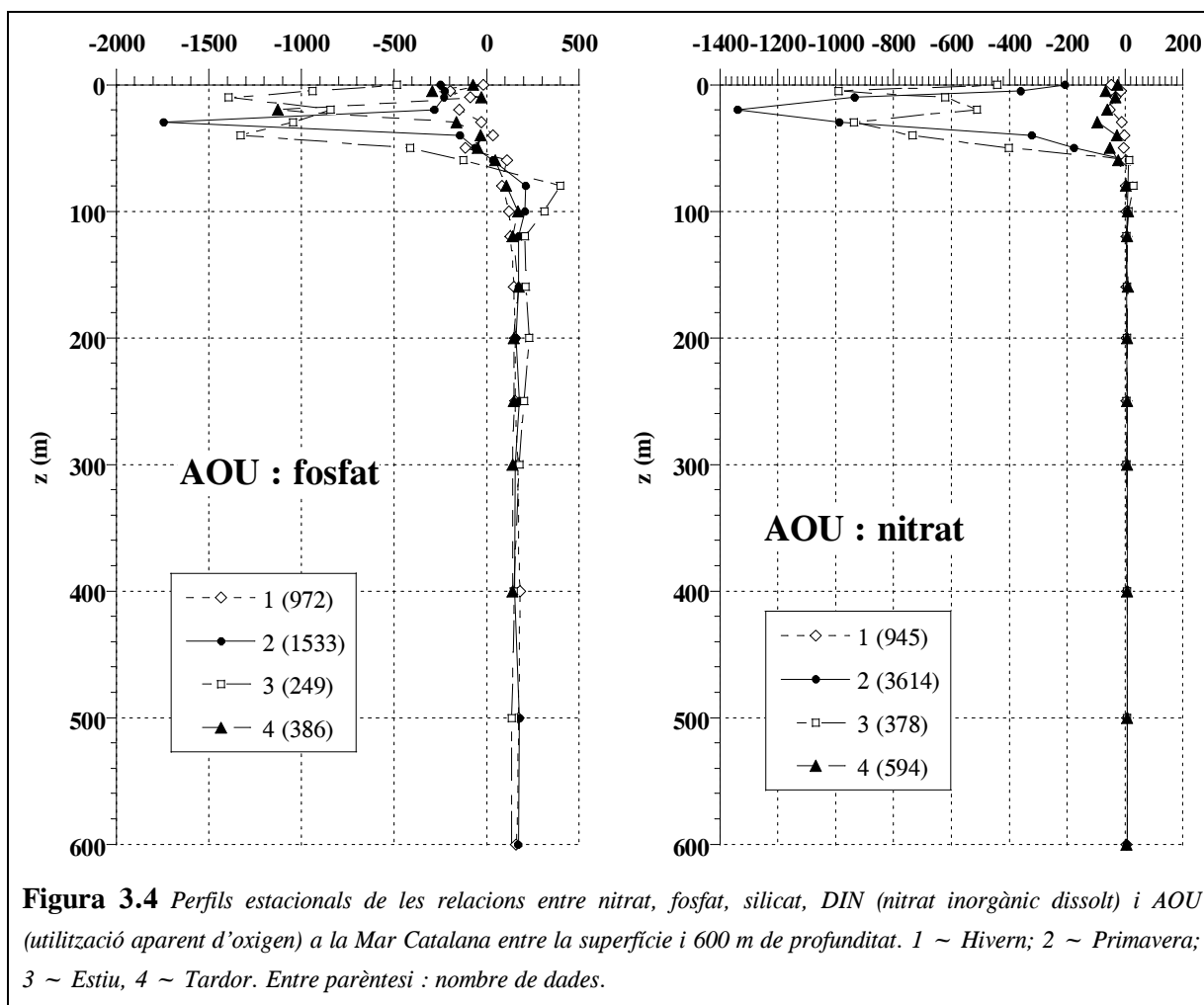


Figura 3.4 Perfils estacionals de les relacions entre nitrat, fofat, silicat, DIN (nitrat inorgànic dissolt) i AOU (utilització aparent d'oxigen) a la Mar Catalana entre la superfície i 600 m de profunditat. 1 ~ Hivern; 2 ~ Primavera; 3 ~ Estiu, 4 ~ Tardor. Entre parèntesi : nombre de dades.

Els valors mínims de nutrients (nitrat i fofat) i màxims d'oxigen dissolt en superfície, fan que el perfil AOU : nutrients sigui molt negatiu, especialment durant la primavera i l'estiu (Fig. 3.4). L'hivern és l'excepció, com ja s'ha anat veient amb els perfils de les altres variables i relacions entre aquestes, amb unes variacions des de la capa fòtica fins al final de la columna d'aigua menys pronunciades que no passa durant la resta de l'any.

A l'Apèndix D es poden trobar les taules amb els valors i les figures amb els perfils estacionals, per a totes les variables (θ , S , densitat, nutrients, oxigen dissolt, AOU i clorofil·la a) i les relacions entre aquestes en cada estació de l'any, definida segons el grau d'estratificació de la columna d'aigua, diferenciant els perfils per a estacions que es troben a mar obert o a la plataforma continental.

3.2.3 Estudi de l'estacionalitat en les diferents masses d'aigua

Els perfils verticals de concentració de les diferents variables en cada estació de l'any (definides segons el grau d'estratificació de la columna d'aigua), mostren que pot haver-hi diferències estacionals més enllà de la zona superficial. L'estacionalitat a la capa fòtica, és a dir, a la massa d'aigua superficial (SW), ja s'havia fet evident en haver de crear rangs específics a l'hivern. Entre 150 – 200 m fins 500 – 600 m de profunditat els perfils de concentració de fofat, nitrat i AOU a l'hivern i l'estiu són menors que els de primavera i tardor, mentre que per oxigen dissolt la tendència és la inversa (Fig. 3.3). Els límits d'aquesta

capa (des de 200 a 600 m) s'han establert ajustant-los als límits teòrics de la LIW (Salat, 1996; Emelianov *et al.*, 2006), també confirmats en les dades provinents de les campanyes usades en aquest estudi (Cap. 2).

Els perfils de T i densitat a l'alçada de la LIW no mostren variacions estacionals (Fig. 3.3), degut a l'amplitud del rang de valors en superfície, però en el perfil de salinitat, amb una escala de variació menys àmplia, sí que es pot observar que els valors són menors a l'estiu i més elevats a l'hivern. En aigües profundes (per sota de 600 m, on es localitza majoritàriament la WMDW), les variacions estacionals en la concentració de nutrients poden ser conseqüència del baix nombre de dades (les gràfiques amb el perfils estacionals fins a 2500 m es poden veure a l'Apèndix D).

L'existència de diferències estacionals s'ha estudiat estadísticament en cada massa d'aigua (SW : 0 – 100 m, LIW : 200 – 600 m i WMDW : 600 – fons) amb una ANOVA no paramètrica (test de Kruskal-Wallis) i amb el test de Tukey per a diferent nombre de dades, amb STATISTICA 6.0 (Taula 3.2). S'ha considerat 100 m com el límit de la capa fòtica, tot i que aquesta també es podria considerar fins als 120 m (Bahamón i Cruzado, 2003). Per aquest estudi s'han utilitzat totes les dades de les campanyes realitzades entre 1982 i 2003 per el CSIC (Taula 1.2). Per estudiar la capa fòtica (SW) s'ha calculat la concentració mitjana en cada estació oceanogràfica, mentre que en el cas de la LIW s'ha calculat, en cada estació de l'any, la concentració mitjana de cada variable en cada profunditat estàndard, i posteriorment s'ha calculat la mitjana en la capa (200 – 600 m), ja que donat el gradient que existeix a la SW i la LIW en la majoria de les variables, diferents profunditats mitjanes de mostreig en cada estació de l'any podrien causar diferències estacionals que no es correspondrien amb la realitat. En tots els casos en què els tests donen diferències estadísticament significatives entre dues estacions de l'any consecutives, s'ha comprovat que la diferència de la concentració mitjana és més gran o igual que la precisió de cada mètode, excepte en el cas de la variació de nitrit a la LIW, que és més petita (Taula 1.11).

Taula 3.2 Estudi de l'existència de diferències estadísticament significatives (en negreta, $p < 0,05$, Test de Tukey amb diferent nombre de dades) entre les variables físiques (temperatura, salinitat i densitat) i la concentració de nutrients inorgànics, oxigen dissolt, AOU i clorofil-la a a les diferents estacions de l'any, en diferents parts de la columna d'aigua. 1 ~ Hivern; 2 ~ Primavera, 3 ~ estiu, 4 ~ Tardor.

	SW (capa fòtica, 0 – 100 m)	LIW (200 – 600 m)	WMDW (600 m – fons)
Temperatura	1 < 2 < 3 > 4 > 1	1 < 2 = 3 < 4 > 1, 1 = 3	1 > 2 = 3 = 4 = 1
Salinitat	1 = 2 = 3 = 4 = 1	1 < 2 = 3 < 4 > 1, 2 = 4, 1 = 3	1 > 2 = 3 = 4 = 1
$\sigma - \theta$	1 > 2 > 3 = 4 < 1	1 < 2 = 3 = 4 = 1	1 = 2 = 3 = 4 = 1
Fosfat	1 > 2 > 3 < 4 = 1, 2 = 4	1 < 2 > 3 < 4 > 1, 2 = 4, 1 = 3	1 = 2 = 3 = 4 = 1
Nitrat	1 > 2 > 3 < 4 < 1	1 < 2 > 3 < 4 > 1, 2 = 4, 1 = 3	1 < 2 = 3 = 4 = 1
Nitrit	1 > 2 > 3 < 4 < 1, 2 = 4	1 < 2 > 3 < 4 > 1, 2 = 4, 1 = 3	
Amoni	1 > 2 = 3 < 4 < 1, 2 = 4	1 = 2 = 3 < 4 = 1	
Silicat	1 > 2 > 3 = 4 < 1	1 = 2 > 3 = 4 = 1	1 = 2 = 3 = 4 = 1
Clorofil-la a	1 > 2 > 3 > 4 < 1	1 > 2 > 3 = 4 < 1	
Oxigen dissolt	1 = 2 = 3 > 4 < 1, 1 = 3	1 > 2 = 3 > 4 < 1, 1 = 3	1 = 2 = 3 = 4 = 1
AOU	1 > 2 > 3 < 4 < 1	1 < 2 > 3 < 4 > 1	1 = 2 = 3 = 4 = 1

A la capa fòtica (0 – 100 m) s'observa una clara estacionalitat en totes les variables oceanogràfiques estudiades, tot i que en el cas de la S no és estadísticament significativa (Taula 3.2 i Figura 3.5). A l'hivern les concentracions de totes les variables són màximes, degut a l'entrada de nutrients per convecció vertical des de la zona profunda, tal com indica l'augment de densitat entre la tardor i l'hivern. La concentració de fosfat, a diferència del que passa amb la resta de nutrients, no és diferent a l'hivern respecte a la de la tardor. En el pas

de l'hivern a la primavera els nutrients, la clorofil·la *a*, l'oxigen dissolt i la AOU disminueixen. Quan la columna d'aigua està molt estratificada (estiu) les concentracions de nutrients són les més baixes de tot l'any. En el pas de l'estiu a la tardor la densitat incrementa. La concentració mitjana de silicat, tot i que augmenta lleugerament, no mostra canvis de concentració significatius, però sí que en mostren les concentracions de fosfat, nitrat, nitrit, amoni i AOU, que augmenten i l'oxigen dissolt i la clorofil·la *a*, que disminueixen.

L'evolució al llarg de l'any de les concentracions mitjanes de les variables d'estudi i de la densitat és la mateixa : els valors més elevats es troben a l'hivern, disminueixen fins a l'estiu i tornen a incrementar a la tardor (Fig. 3.5). L'elevada densitat de l'aigua superficial que s'observa a l'hivern és el resultat dels processos de barreja amb aigües més profundes. Aquesta barreja és la causa de l'increment fins a les concentracions màximes de tots els nutrients (Estrada *et al.*, 1985a), que alhora afavoreixen el creixement de la biomassa fitoplànctònica i la producció d'oxigen dissolt (Lefèvre *et al.*, 1997). La concentració de fosfat a l'hivern, però, no és estadísticament diferent respecte a la tardor, el que suggereix que tot el P que entra a la capa fòtica és ràpidament assimilat pels organismes autotròfics sense permetre que es pugui acumular, tal com sí que passa amb els altres nutrients, ja que el sistema es troba limitat per la disponibilitat de P (Krom *et al.*, 1991; Thingstad *et al.*, 1998; Moutin i Raimbault., 2002; Lucea *et al.*, 2003; Guadayol, 2007).

Al contrari del que es pot observar en altres oceans, la concentració de clorofil·la *a* hauria de ser relativament més baixa a l'hivern, mostrant un comportament estacional associat a la falta de llum en aquesta època. No obstant, les altes concentracions de clorofil·la *a* que es mesuren en aquesta època de l'any s'expliquen per l'alta irradiància (20% més alta) i temperatura de l'aigua (3 a 5 °C més alta) a la Mediterrània, comparada amb la mateixa latitud a l'Atlàntic (Duarte *et al.*, 1999).

Des de l'hivern fins a l'estiu, les concentracions de nutrients inorgànics superficials disminueixen degut al consum per part d'organismes autòtrofs i la manca de noves aportacions. Els organismes autòtrofs, alhora, també disminueixen en anar-se esgotant els nutrients i per un augment de la pressió de predació (Bahamón i Cruzado, 2003).

La variació de la densitat que s'observa entre estiu i tardor (Fig. 3.5) no només es deu a la baixada de T superficial, que fa que la picnoclina s'enfonsi i es desdibuixi (Estrada, 1999), sinó també per efecte de les tempestes i del vent, que augmenta en aquesta època de l'any respecte l'estiu (Guadayol i Peters, 2006). Les tempestes, que comencen entre mitjans de setembre i octubre, a més d'afavorir el trencament de la termoclina estival (Duarte *et al.*, 1999), també provoquen l'augment sobtat d'intensitat de la corrent Catalana a la tardor (mesurat a : la Plataforma de Casablanca, Mar Catalana : Font *et al.*, 1995; Canal de Còrsega : Astraldi i Gasparini, 1992).

Així, a la tardor, degut a processos convectius, refredament de la superfície de l'aigua, i per l'efecte del vent, la termoclina es trenca i la capa de barreja es fa més profunda, de manera que poden entrar nutrients a les capes més superficials (Mann i Lazier, 1996). En aquestes condicions es podria donar una petita proliferació de fitoplàncton a la tardor (Sverdrup, 1953). En canvi, la concentració mitjana de clorofil·la, si bé augmenta en els primers metres respecte a l'estiu (efecte que també es pot observar amb imatges de satèl·lit, Morales – Blake, 2006), en global disminueix ja que la magnitud del MPC es redueix considerablement.

S'observa doncs, que la concentració superficial de nutrients, i en part la de l'oxigen dissolt, està condicionada tant per la presència d'organismes del fitoplàncton, com per les característiques hidrodinàmiques de la zona, que afavoreixen la barreja entre la massa d'aigua superficial, en general amb concentracions baixes de nutrients degut al seu consum per part del fitoplàncton, amb masses d'aigua situades sota de la capa de barreja, més riques en nutrients.

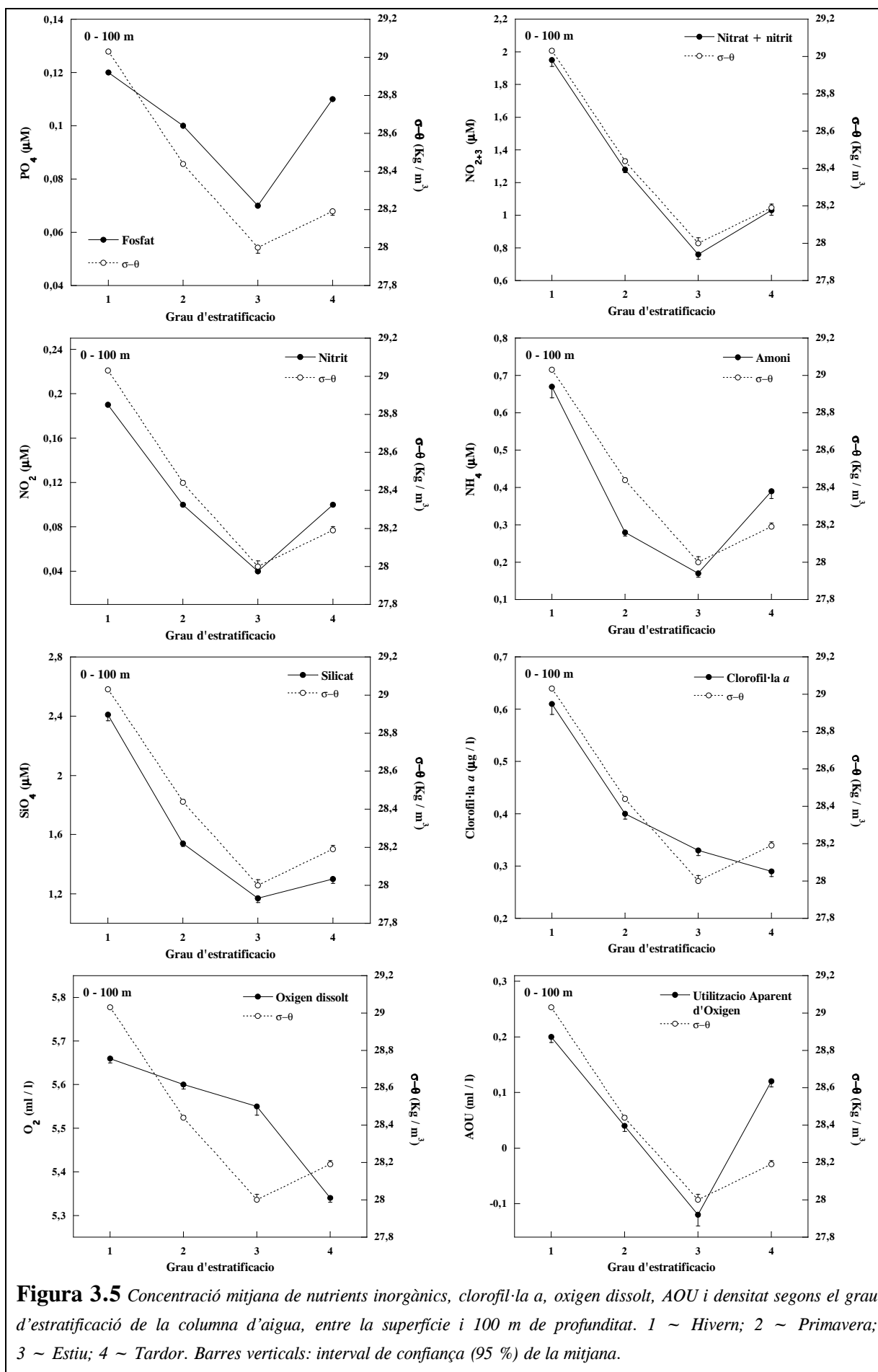


Figura 3.5 Concentració mitjana de nutrients inorgànics, clorofil·la a, oxigen dissolt, AOU i densitat segons el grau d'estratificació de la columna d'aigua, entre la superfície i 100 m de profunditat. 1 ~ Hivern; 2 ~ Primavera; 3 ~ Estiu; 4 ~ Tardor. Barres verticals: interval de confiança (95 %) de la mitjana.

A la LIW (200 a 600 m), els processos que controlen la concentració dels nutrients i de l'oxigen dissolt són la remineralització de la matèria orgànica que sedimenta des de la zona fòtica i les variacions en les característiques hidrodinàmiques d'aquesta massa d'aigua. Així, a l'hivern, degut a la barreja d'aquesta aigua amb la superficial, les concentracions de clorofil·la *a* i oxigen dissolt són les més elevades de tot l'any, mentre que la *S* i les concentracions de fosfat, nitrat, nitrit i AOU són baixes (Fig. 3.6). A l'estiu, de la mateixa manera que a la capa més superficial, les concentracions de nutrients inorgànics tornen a ser baixes, així com la AOU. A la primavera i a la tardor existeixen increments significatius de fosfat, nitrat, nitrit, amoni i AOU i una disminució significativa d'oxigen dissolt respecte les estacions de l'any precedents. La concentració de silicat entre estiu i tardor també incrementa, però de manera no significativa. Si s'observa la variació estacional de la densitat (Taula 3.2), aquesta només varia significativament entre l'hivern i la primavera, però les variacions de la θ i la *S* sí que són estadísticament significatives al llarg de l'any, de la mateixa manera com ho fan els nutrients i la AOU. Això indica que la variació estacional en les concentracions de nutrients i oxigen dissolt podrien respondre, en part, a canvis en la hidrodinàmica de la LIW. Aquest procés no és tan evident en la concentració de silicat.

Associats a la disminució de la concentració mitjana de clorofil·la *a* a la capa fòtica en els passos estiu – tardor i hivern – primavera, s'observen increments en la concentració de fosfat, nitrat i AOU, associat a una disminució d'oxigen dissolt entre 200 i 600 m de profunditat. Per tant, el trencament de la picnoclina estival en el pas d'estiu a tardor, i l'augment de biomassa fitoplànctònica a l'hivern, afavoreixen un transport de matèria orgànica a capes intermèdies, que tenen com a resultat un augment de la remineralització en la capa entre 200 – 600 m, ocupada per la LIW. En el cas del silicat, aquesta estacionalitat no és tan evident. Analitzant dades històriques del World Ocean Atlas, Najjar i Keeling (1997) van trobar cicles anuals de concentració d'oxigen per sota de la capa fòtica, resultants de canvis estacionals en exportació de matèria orgànica, respiració i ventilació.

A l'hivern, al contrari del que passa amb les concentracions de fosfat i de nitrat, la concentració de silicat a la LIW no disminueix respecte la tardor, sinó que es manté aproximadament constant. En condicions de barreja les diatomees veuen afavorit el creixement respecte altres grups de fitoplàncton (Margalef, 1978; Smetacek, 1985), per tant, si aquest grup forma la major part de la biomassa del fitoplàncton, aquest silici "anormalment alt" en comparació amb el comportament de la resta de nutrients, podria provenir de la dissolució dels frústuls de les diatomees en sedimentar.

A la capa profunda (des de 600 m fins al fons de la columna d'aigua), no hi ha diferències significatives de la densitat al llarg de tot l'any, i només entre hivern i primavera en els casos de *S* i θ , que podrien ser els responsables de l'únic canvi significatiu, el de concentració de nitrat (Taula 3.2). El fet que la tendència entre estacions de l'any sigui la mateixa que a la LIW (Fig. 3.6) sembla indicar que les causes que afecten la concentració de nutrients a la WMDW podrien ser les mateixes que les de la LIW, tot i que aquestes diferències també podrien estar causades pel baix nombre de dades disponibles.

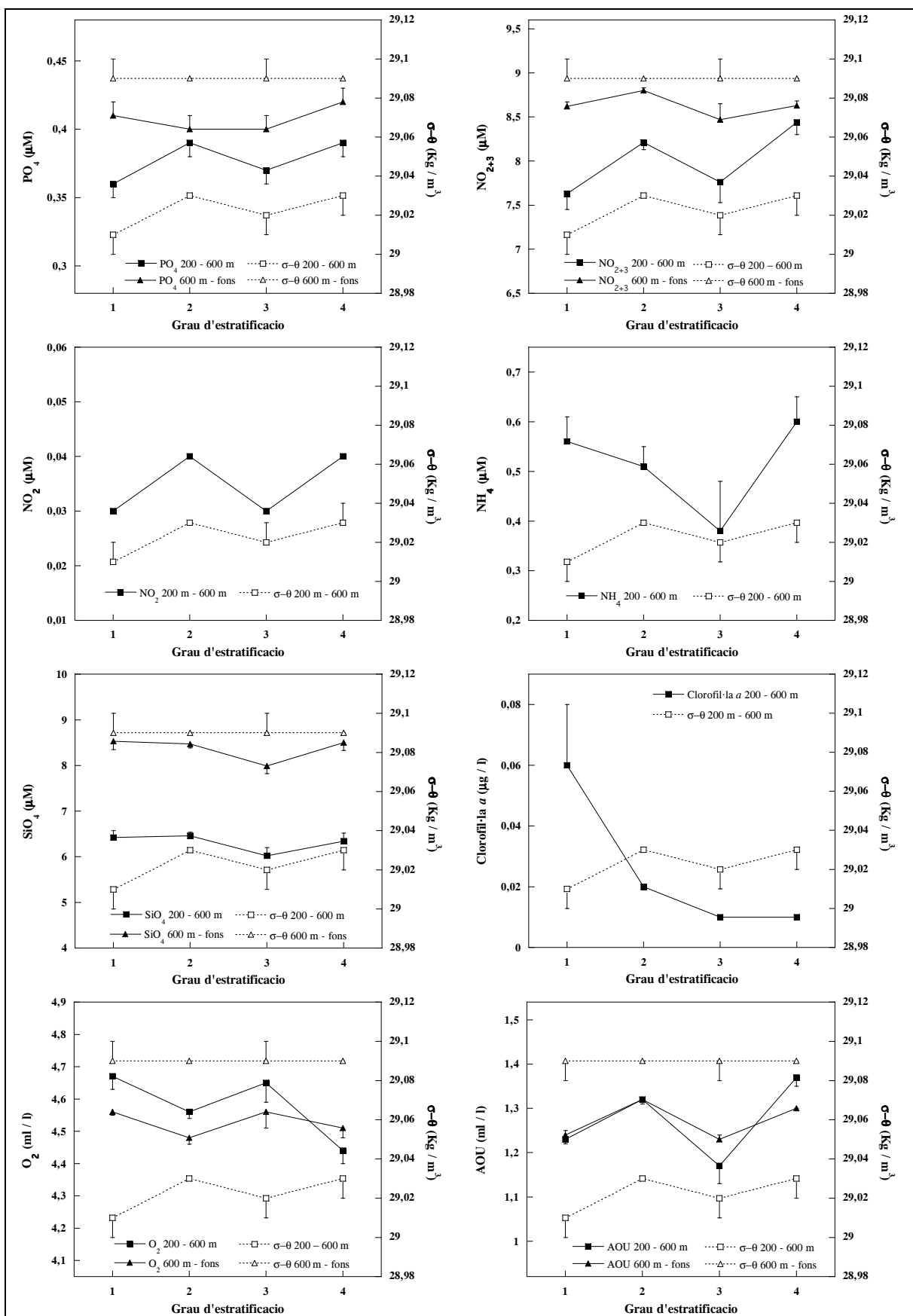


Figura 3.6 Concentració mitjana de nutrients inorgànics, clorofil·la *a*, oxigen dissolt, AOU i densitat segons el grau d'estratificació de la columna d'aigua, entre 200 i 600 m (quadrats) i des de 600 m fins el fons de la columna d'aigua (triangles). 1 ~ Hivern; 2 ~ Primavera; 3 ~ Estiu; 4 ~ Tardor. Barres : interval de confiança (95 %) de la mitjana.

3.3 Variacions interanuals : tendències

3.3.1 Introducció

Varis estudis indiquen que la T superficial a l'oest de la Mar Mediterrània està augmentant (Painter i Tsimplis, 2003; Vargas – Yáñez *et al.*, 2005; Salat i Pasqual, 2006), així com la θ i la S a la LIW i la WMDW (WMDW : Béthoux *et al.*, 1990; LIW : Rohling i Bryden, 1992; Painter i Tsimplis, 2003). Algunes d'aquestes tendències també es poden observar en aquest treball al llarg dels anys estudiats (1982 – 2003).

Els estudis sobre l'augment de temperatura potencial a la WMDW indiquen un increment des de 1919, amb una acceleració de l'escalfament a partir de 1955 (Rohling i Bryden, 1992). Aquest escalfament està atribuït a varis efectes : (1) el calentament global (Béthoux *et al.* 1990); (2) canvis en la S de la LIW (Leaman i Schott, 1991; Rohling i Bryden, 1992); (3) alts índex de la NAO (Painter i Tsimplis, 2003); (4) canvis en la T, S i fluxos des de la Mar Tirrena (Send *et al.*, 1999; Painter i Tsimplis, 2003); i (5) canvis locals en la conca Algero-Provençal (Painter i Tsimplis, 2003). Segons Béthoux *et al.* (1990), canvis en la θ en aigües profundes són signatures de canvis en el moment de la seva formació, per tant, la LIW i la WMDW, degut a l'escalfament global, es van formar en condicions de T superficial cada cop més elevades. Però Painter i Tsimplis (2003) han trobat un refredament de la capa superficial (0 – 200 m) a la conca de l'est del Mar Mediterrani que es contraposa a aquesta idea. El refredament pot ser explicat per oscil·lacions climàtiques al nord de l'oceà Atlàntic (NAO), que es caracteritzen amb valors alts de l'índex que defineix aquestes oscil·lacions (índex NAO). Un índex NAO alt es correspon amb condicions més fredes i seques, i per tant canvia el balanç evaporació – precipitació, afavorint l'increment de la S i la disminució de la T superficial a l'est del Mediterrani, on es forma la LIW. De totes maneres, aquests investigadors no van poder determinar una correlació directa entre la T ó la S superficial i aquest índex.

Painter i Tsimplis (2003) també han trobat increments en la T a l'hivern i en la S a la superfície de la Mar Tirrena, i suggereixen que poden estar influïent en la formació de la WMDW en el Golf de Lleó, ja que s'estan mesurant canvis en els fluxos des d'aquesta mar cap a la resta de la conca de l'oest de la Mar Mediterrània (Send *et al.*, 1999). Per altre banda, també s'han detectat increments de T superficial en diferents zones de l'oest de la Mar Mediterrània que es poden relacionar directament amb la temperatura de l'aire, i que poden afectar la θ de la WMDW (Vargas – Yáñez *et al.*, 2005; Salat i Pasqual, 2006).

L'increment en la S a la LIW i WMDW s'explica per causes antropogèniques : degut a la construcció de varis sistemes de preses en rius que desemboquen al Mar Negre i directament a l'est de la Mar Mediterrània (presa d'Aswan al riu Nil, completada el 1964), l'entrada d'aigua dolça a la Mar Mediterrània és cada cop més baixa, afavorint un augment de la S en aigües superficials. Es creu que aquest augment de S es transmet des de l'est fins a l'oest de la Mar Mediterrània (Rohling i Bryden, 1992), però amb les dades de MEDATLAS no s'ha pogut trobar aquesta continuïtat des de l'est fins a l'oest (Painter i Tsimplis, 2003). L'augment de la S en les capes superficials afectarà a la S de l'aigua superficial en el moment de la formació de la WMDW en el Golf de Lleó.

Krahmann i Schott (1998) expliquen l'increment de S a la superfície de l'oest de la Mar Mediterrània per l'increment de l'índex NAO des del 1960, que ha portat com a conseqüència la disminució de les precipitacions i de la descàrrega d'aigua dolça de l'Ebre, que a més, també ha disminuït per la creació de preses en el seu curs per la Península Ibèrica (Guillén i Palanques, 1992).

Les concentracions de nitrat i fosfat en aigües profundes a l'oest de la Mar Mediterrània també estan augmentant al llarg dels anys, si mes no des de 1965 (Béthoux i Copin – Montégut, 1988). Béthoux *et al.* (1992, 1998) fent balanços de massa en tota la Mediterrània, associen aquest increments de nutrients (calculats

entre 400 m i el fons) a l'augment de les aportacions atmosfèriques i terrestres degut a l'augment d'activitats industrials i agrícoles, així com al creixement de la població i del seu nivell de vida en ambdues conques de la Mar Mediterrània des de la dècada dels 60. Assumint que les concentracions de nutrients que entren des de l'Atlàntic són constants, s'ha calculat que els increments atmosfèrics i terrestres anuals són d'un 3 %, causant increments del 0,5 % per any de les concentracions de nutrients en profunditat (Béthoux *et al.*, 1992, 1998).

Béthoux *et al.* (1998) també indiquen la possibilitat d'un increment en les concentracions de nutrients a l'est del Mar Mediterrani, que s'han transportat a l'oest a través de la LIW. Les poblacions en països de la conca oriental (Egipte, Israel, Líban, Turquia i Xipre) tenen les taxes de creixement de la població més altes de la Mar Mediterrània : al voltant del 2 -3 % des de 1950 fins 1980 i entre 1 i 2 % a partir de 1980 fins 2005 (ONU, 2006), amb la corresponent expansió urbanística i augment de la pressió turística especialment en zones costaneres, així com un increment de la desertificació per intervencions destructives sobre les masses forestals per part de la població rural (Boydac i Dogru, 1997). Els increments de població sempre tenen com a conseqüència l'augment en la demanda d'aigua dolça, així com en l'aportació de nutrients en forma d'aigües residuals (Duarte *et al.*, 1999).

Millot i Briand (2002) suggereixen que a part dels possibles efectes descrits anteriorment que poden causar variacions en la T i la S dins de la Mar Mediterrània, l'aigua Atlàntica que entra a través de l'Estret de Gibraltar també podria estar experimentant una tendència positiva de S i T, tal com s'ha demostrat en altres oceans (Levitus *et al.*, 2000). Millot (2005) també descriu canvis sobtats en circulació i formació de masses d'aigua que hi ha hagut en el Mediterrani, els efectes dels quals s'han notat durant anys o dècades. Per tant, les tendències observades, amb una escala temporal relativament curta i amb alguns anys sense dades, podrien ser degudes a fluctuacions constants en la hidrologia del sistema. Aquesta idea es pot estendre a les tendències en la concentració de nutrients trobades en el present treball a la SW, LIW i WMDW, i que s'exposen a continuació.

3.3.2 Metodologia de l'estudi de les tendències en les masses d'aigua

Per estudiar les tendències de les diferents variables oceanogràfiques al llarg dels anys, s'ha calculat el coeficient de correlació d'Spearman entre el temps (any) i la mitjana dels valors en cada campanya de cada massa d'aigua. En el cas en què aquesta correlació és significativa, s'ha calculat posteriorment una regressió lineal simple entre aquests dos paràmetres amb Statistica 6.0. Per fer aquest estudi s'han utilitzat les campanyes del CSIC (1982 - 2003) i s'han afegit quatre campanyes de MEDATLAS : MEDOC 70 (1970), NDCA-00039 (1976), TANIT (1979) i TYRO (1991), que contenen estacions oceanogràfiques amb un fons superior a 1000 m, i representen un conjunt de dades independents de les del CSIC que ajudaran a confirmar (1991) i complementar (1970, 76 i 79) les tendències trobades en aigües profundes. Per a caracteritzar les tendències en aigües superficials s'han afegit totes les campanyes disponibles de MEDATLAS entre 1970 i 2003, que contenen dades fins a 100 m de profunditat. El rang d'anys estudiat s'ha centrat entre 1970 i 2003, per poder comparar el comportament de totes les variables oceanogràfiques alhora (excepte nitrat i amoní, dels que es disposa de dades a partir de 1979 i 1982 respectivament).

Per obtenir el valor corresponent a cada campanya a la SW s'ha calculat en primer lloc la concentració mitjana en els primers 100 m de les estacions de totes les campanyes disponibles per evitar que les diferències en les profunditats de mostreig pugin esbiaixar la mitjana global per la campanya oceanogràfica. A continuació s'ha calculat la mitjana per totes les estacions de cada campanya. En el cas de la LIW s'ha calculat per una banda la mitjana de les dades provinents del nucli de la massa d'aigua (on hi ha un

màxim relatiu de θ i absolut de S); i per l'altre banda s'ha calculat la mitjana entre 200 i 600 m de profunditat de la mateixa manera que en el cas de la SW. Per estudiar les tendències en la WMDW s'ha calculat la mitjana de les dades de cada campanya per sota de 1000 m, ja que en algunes campanyes només es mostrejà fins a 400 m de profunditat, resultant la mitjana de θ massa elevada.

Per últim, cal ressaltar que la majoria dels estudis previs sobre els increments de T, S i nutrients estan fets a partir de diferents campanyes oceanogràfiques, en diferents llocs de les conques de la Mar Mediterrània, i que tenien objectius d'estudi diferents, i en conseqüència, el fet de mostrejar la mateixa posició i profunditat és fruit de la casualitat. La variació espacial i temporal en la circulació de les masses d'aigua juntament amb altres característiques locals poden afectar a la veracitat d'aquestes tendències, així com en el fet que siguin estadísticament significatives. Només treballant dades provinents d'una mateixa posició mostrejada amb certa freqüència al llarg dels anys, pot resultar una tendència fiable, com ha estat el cas Vargas – Yáñez *et al.* (2005) i Salat i Pasqual (2006). Les dades que s'han treballat en aquest estudi, provinents de les campanyes realitzades per el CSIC, han mostreat el mateix transecte (des de Barcelona fins al canal de Mallorca) entre 1982 i 1995. A vegades el mostreig ha cobert més superfície al voltant d'aquest transecte. Les campanyes a partir de 1995 pertanyen a zones més disperses dins de la Mar Catalana : el Delta de l'Ebre (Fans : 1996 – 97), a la Costa Brava arribant a prop de l'àrea Medoc (Hivern : 1999 – 2000), al canyó de la Fonera a Palamós, també a la Costa Brava (Canyons I a IV : 2001) i a la plataforma catalana amb algunes estacions fora de la plataforma fins a 1000 m de fondària (Caco : 2003) (la posició de les estacions de mostreig en cada campanya oceanogràfica es pot veure a l'Apèndix A).

3.3.3 Resultats

Els resultats indiquen que existeix una tendència a augmentar la θ , la S i la densitat entre 1970 i 2003 en aigües superficials, però no són significatives (Taula 3.3). Si es fan servir totes les dades de l'aigua superficial en lloc de les mitjanes, la tendència de la θ és d'un augment de 0,036 °C/any (1982 – 2003; $R^2 = 0,005$; $p < 0,001$; $n = 8558$), que és el mateix que el calculat per Salat i Pasqual (2006) de 0,034 °C/any a partir d'una sèrie temporal (1984 – 2000) en una estació prop de l'Estartit (Girona). A la SW s'han trobat correlacions significatives amb el temps de nitrat ($R = 0,40$; $p < 0,02$; $n = 30$), silicat ($R = 0,44$; $p < 0,01$; $n = 40$) i nitrit ($R = 0,50$; $p < 0,01$; $n = 33$). La resta de variables, excepte el fosfat també es correlacionen positivament amb el temps, però sense ser estadísticament significatives (Taula 3.3).

En el nucli de la LIW els valors de la mitjana de la θ calculats en les campanyes del CSIC són similars als de les campanyes de l'àrea MEDOC publicades per Rohling i Bryden (1992), i mostren que la tendència a augmentar amb els anys descrita per aquests investigadors encara continua, tal com ja van predir (Fig. 3.7 A). La correlació positiva de la θ amb el temps és significativa (1970 – 2003; $R = 0,67$; $p < 0,002$; $n = 28$). La tendència a augmentar de la θ és més alta (0,0076 °C/any; $R^2 = 0,40$; $p < 0,001$; $n = 28$) que la calculada per Rohling i Bryden (1992), comparable a l'increment calculat per Béthoux i Gentili (1996) per aigües entre 300 i 400 m a la Mar Ligúrica (0,0068 °C/any), i bastant més elevat que el calculat per Painter i Tsimplis (2003) en el màxim de S (0,00106 °C/any).

Els valors de S entre 1982 i 1989 en el nucli de la LIW són més baixos que les dades publicades per Rohling i Bryden (1992), i Painter i Simplis (2003), ambdós estudis fets a l'àrea MEDOC (Fig. 3.7 C). El fet que entre 1982 i 1989 s'hagin utilitzat salinòmetres d'inducció juntament amb CTD (PEP 83) podria suggerir un error sistemàtic a l'ICM en la calibració de la salinitat entre les dades mencionades, més que no pas a una incorrecte calibració del salinòmetre d'inducció, però altres campanyes de MEDATLES (Tanit i Tyro) donen

valors similars, confirmant aquest valor de S menors per a la Mar Catalana respecte la zona MEDOC. Existeix una correlació positiva de la S amb el temps (1970 – 2003 ; $R = 0,75$; $p < 0,002$; $n = 28$). L'augment de S en el nucli de la LIW entre els anys 1970 i 2003 a la Mar Catalana és de $0,0048 \text{ any}^{-1}$ ($R^2 = 0,50$; $p < 0,001$; $n = 28$) (Taula 3.3).

Els valors de densitat al nucli de la LIW (Fig. 3.7 E) són menors que els de Rohling i Bryden (1992), especialment entre 1982 i 1989, on la S i la θ també eren menors. Existeix una correlació positiva entre la densitat i el temps (1970 – 2003; $R = 0,61$; $p < 0,002$; $n = 28$). La tendència que mostra la densitat en les campanyes d'aquest estudi és de $0,0020 \text{ Kg/m}^3 \text{ any}$ ($R^2 = 0,21$; $p < 0,01$; $n = 28$), superior a la que s'obté amb les dades de Rohling i Bryden (1992) : $0,0005 \text{ Kg/m}^3 \text{ any}$ ($R^2 = 0,43$; $p < 0,05$; $n = 12$). Probablement degut a aquest increment de densitat, el nucli de la LIW tendeix a trobar-se cada any a major fondària, enfonsant-se com a mitjana 14 m/any ($R^2 = 0,65$; $p < 0,001$; $n = 28$) entre 1982 i 2003.

Taula 3.3 Resum de les correlacions i tendències de les diferents variables oceanogràfiques en cada massa d'aigua de la Mar Catalana entre els anys 1970 i 2003, excepte nitrat : 1979 – 2003; nitrit i silicat a la SW : 1976 – 2003. Unitats/any : θ ($^{\circ}\text{C}$), densitat (kg/m^3), nutrients (μM), oxigen dissolt i AOU (ml/l) i clorofil·la a ($\mu\text{g/l}$). SW : aigua superficial (Surface Water); LIW : aigua llevantina intermèdia (Levantine Intermediate Water); WMDW : aigua profunda (Western Mediterranean Deep Water); R : coeficient de correlació d'Spearman; t : tendència (pendent); R^2 = coeficient de regressió; n : nombre de dades; * : $p < 0,05$; ** : $p < 0,01$; n.s. : no significatiu. + : tendència positiva; - : tendència negativa.

	SW (mitjana 0 – 100 m)				WMDW			
	R	t	R^2	n	R	t	R^2	n
θ	n.s.	+		32	0,88**	+0,0046	0,58**	20
S	n.s.	+		32	0,57*	+0,0033	0,36**	20
$\sigma - \theta$	n.s.	+		32	n.s.	+		20
Fosfat	n.s.	-		18	0,75*	+0,0028	0,10 ($p < 0,10$)	12
Nitrat	0,37*	+0,0224	0,07 ($p < 0,10$)	30	0,56*	+0,0156	0,25**	15
Nitrit	0,48**	+0,0027	0,19**	32				
Amoni	n.s.	+		14				
Silicat	0,44**	+0,0250	0,09*	40	n.s.	+		15
O dissolt	n.s.	+		41	n.s.	-		13
AOU	n.s.	-		41	n.s.	+		13
Clorofil·la	n.s.	+		47				
	LIW (nucli)				LIW (mitjana 200 – 600 m)			
	R	t	R^2	n	R	t	R^2	n
θ	0,67**	+0,0076	0,40**	28	0,68**	+0,0093	0,40**	28
S	0,75**	+0,0048	0,50**	28	0,71**	+0,0039	0,42**	32
$\sigma - \theta$	0,61**	+0,0020	0,21**	28	n.s.	+		28
Fosfat	0,72**	+0,0045	0,55**	20	n.s.	+		25
Nitrat	0,77**	+0,0660	0,56**	23	0,46*	+0,0400	0,24**	27
Amoni	n.s.	+		14	n.s.	+		15
Silicat	0,72**	+0,0870	0,33**	20	0,39*	+0,0360	0,13*	31
O dissolt	-0,87**	-0,0200	0,61**	20	-0,78**	-0,0160	0,43**	24
AOU	0,93**	+0,0190	0,60**	20	0,75**	+0,0150	0,40**	24

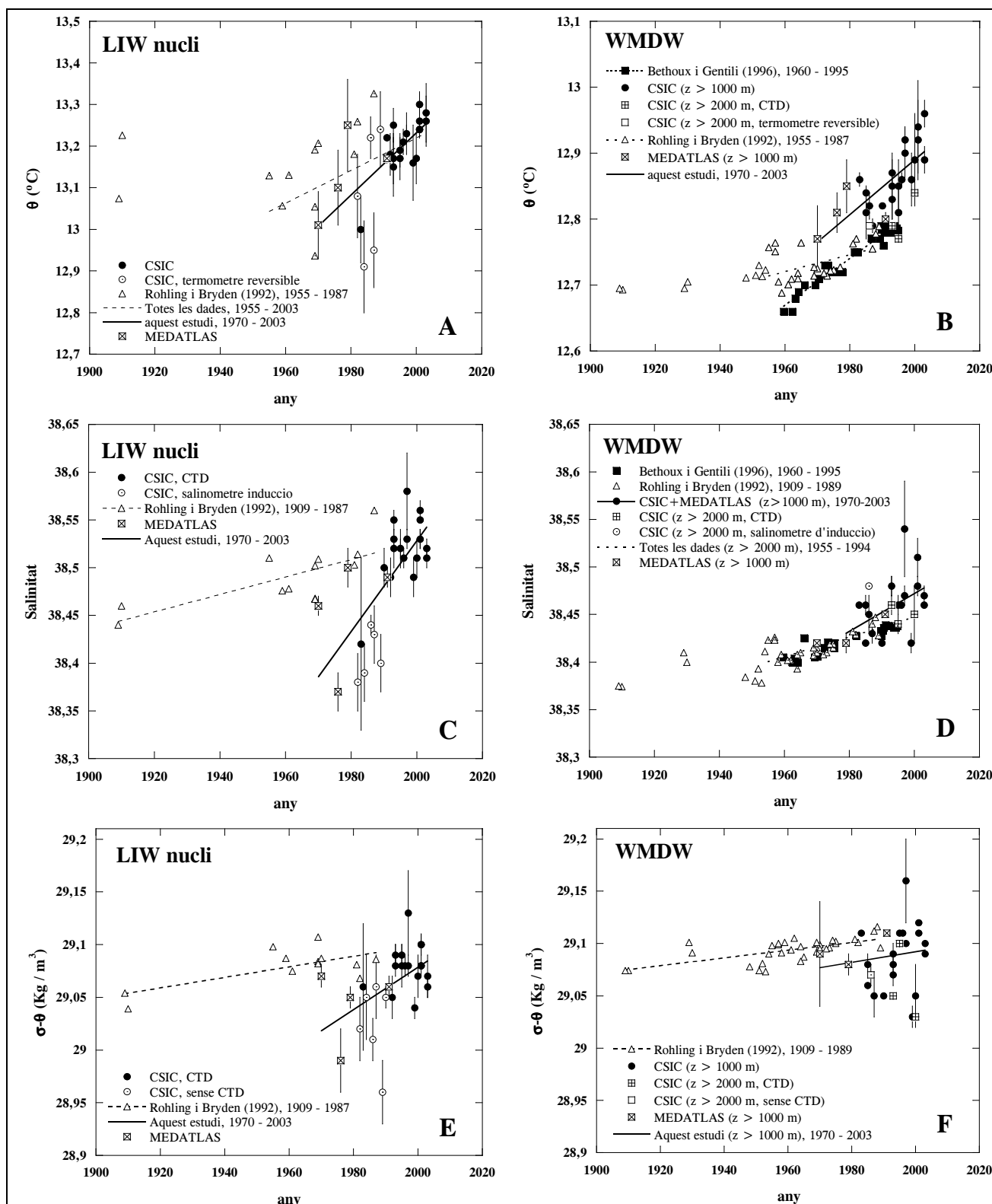


Figura 3.7 Tendències al llarg dels anys estudiats de la temperatura (A i B), salinitat (C i D) i densitat (E i F) a l'aigua de mar intermèdia (nucli de la LIW) i profunda (WMDW) a la Mar Catalana. Cada punt correspon a la mitjana per cada campanya, i les barres corresponen a una desviació estàndard.

A l'aigua profunda (WMDW) l'increment de θ ha estat descrita per altres investigadors comparant les mitjanes de θ a l'alçada de 2000 m de profunditat (Fig. 3.7 B). Els valors de θ en aquelles campanyes del CSIC que han arribat a aquesta profunditat, es troben en la línia de la tendència que descriuen les dades

publicades (Rohling i Bryden, 1992; Béthoux i Gentili, 1996). Les mitjanes de θ calculades a partir de dades per sota de 1000 m de profunditat fins al fons són més elevades, degut a la barreja amb l'aigua llevantina, més calenta i salada que la WMDW. L'augment de θ per sota de 1000 m de profunditat entre 1970 i 2003 és significatiu ($R = 0,88$, $p < 0,002$, $n = 20$) de $0,0046$ °C/any ($R^2 = 0,58$; $p < 0,001$), similar al proporcionat per Béthoux *et al.*, (1990, 1998) entre 1960 – 1990, segons els quals l'augment de temperatura a 2000 m de profunditat a l'oest del Mar mediterrani és de $0,0035$ °C/any.

A 2000 m de profunditat els valors de S obtinguts amb CTD es troben seguint la tendència descrita per altres investigadors (Rohling i Bryden, 1992 ; $0,0009$ any⁻¹; Béthoux i Gentili, 1996 : $0,0010$ any⁻¹) (Fig. 3.7 D), però no s'hi troba la única dada obtinguda amb un salinòmetre d'inducció, corresponent a la campanya PEP 86. De la mateixa manera que passa amb la θ , les dades de S de la WMDW per sota de 1000 m de profunditat són més altes que les que es troben a 2000 m degut a la barreja amb la LIW. Existeix una correlació positiva entre la salinitat i el temps (1970 – 2003; $R = 0,57$; $p < 0,02$; $n = 20$), i la tendència que segueix ($0,0033$ any⁻¹; $R^2 = 0,36$; $p < 0,005$; $n = 20$) és similar a la de totes les dades a 2000 m de profunditat ($0,0011$ any⁻¹; $R^2 = 0,59$; $p < 0,001$; $n = 54$; amb les dades de Rohling i Bryden, 1992; Béthoux i Gentili, 1996, NDCA-00039, 1976; TANIT, 1979; i TYRO, 1991; i aquest estudi). La tendència no es fa més pronunciada entre 1985 i 2003 com tal com s'observa amb la θ .

A la WMDW també existeix una correlació positiva de la densitat amb el temps, però no és significativa (1970 – 2003; $R = 0,39$; $p \sim 0,1$; $n = 20$) (Fig. 3.7 F). Béthoux i Gentili (1996) tampoc van trobar una variació significativa de la densitat a 2000 m de profunditat (1960 – 1995).

De la mateixa manera que passa amb la θ , S i $\sigma\text{-}\theta$, els nutrients també varien al llarg dels anys en el nucli de la LIW i a l'aigua profunda (per sota de 1000 m) (Taula 3.3). Així s'observa que les concentracions de fosfat, nitrat (excepte PEP 86, amb un valor molt inferior respecte la resta de campanyes), silicat i AOU tendeixen a augmentar, mentre la quantitat d'oxigen dissolt tendeix a disminuir, tant al nucli de la LIW (Fig. 3.8) com per sota de 1000 m (WMDW).

En el nucli de la LIW les tendències s'acceleren a partir de la dècada dels 80 (Fig. 3.8, línies discontinües). A la WMDW només les correlacions entre fosfat i nitrat amb el temps (1987 – 2003) són estadísticament significatives (fosfat : $R = 0,75$; $p < 0,02$; $n = 12$; nitrat : $R = 0,56$; $p < 0,05$; $n = 16$). En estudiar la tendència dels nutrients a la WMDW fent les mitjanes dels valors de les campanyes, tal com s'ha fet amb les variables físiques, en molts casos no es troben variacions estadísticament significatives, probablement degut al baix nombre de dades. Tant l'oxigen dissolt com el silicat encara continuen augmentant en concentració des de 1000 m fins al fons de la columna d'aigua, per tant l'estudi de diferents campanyes, amb diferents profunditats mostrejades, poden causar la dispersió suficient que fa que, juntament amb l'escàs nombre de dades, les correlacions no siguin significatives. Béthoux i Copin – Montégut (1988) i Béthoux *et al.* (1992, 1998) també descriuen un augment de nutrients inorgànics (fosfat : $0,002$ $\mu\text{M}/\text{any}$, i nitrat : $0,0451$ $\mu\text{M}/\text{any}$) per sota de 400 m fins al fons de l'oest del Mar Mediterrani, però sense trobar cap tendència per al silicat (anys estudiats : 1960 – 1994). L'augment d'AOU va ser predit Béthoux (1989) com a conseqüència de l'augment de nutrients trobat en aigües profundes.

Puig que el nucli de la LIW es localitza cada cop a més profunditat, i la concentració de nutrients també augmenta en profunditat, s'ha calculat la tendència entre 200 i 600 m per veure quines variables continuen mostrant una tendència temporal i quines altres poden estar influenciades per l'augment de profunditat. Així, les tendències en l'augment de la densitat i de la concentració mitjana de fosfat amb el temps esdevenen no significatives a la LIW (Taula 3.3). Si es calcula l'increment anual (tendència) per el rang d'anys corresponents, el valor resultant supera, en tots els casos, la precisió dels mètodes (Cap. 1, Taula 1.11).

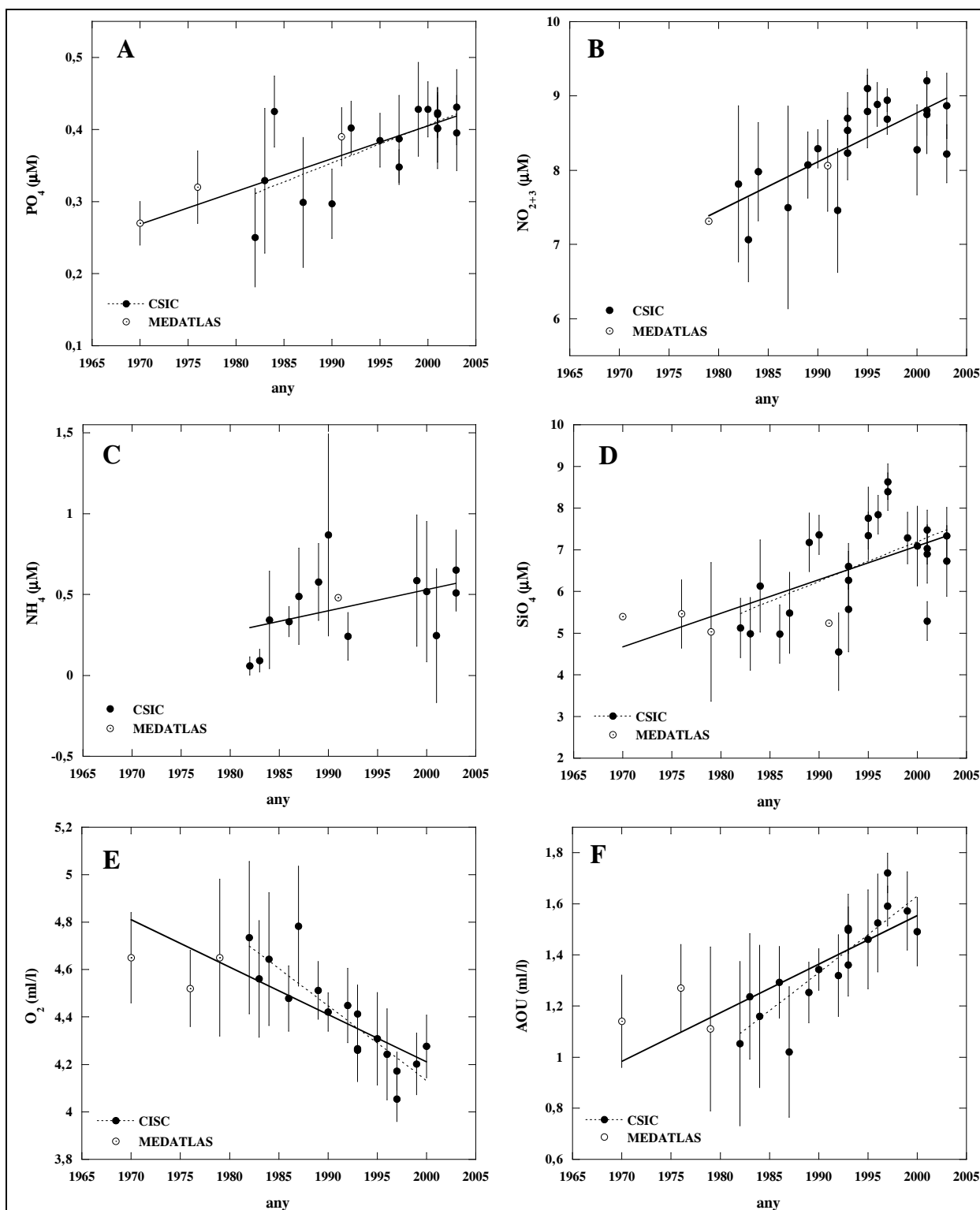


Figura 3.8 Tendències en la concentració de fofat, nitrat, amoni, silicat, oxigen dissolt i utilització aparent d'oxigen, en el nucli de l'aigua intermèdia llevantina (LIW) en el seu pas per la conca de la Mar Catalana. Les barres d'error corresponen a una desviació estàndard. Els valors de les tendències (pendent) es troben a la Taula 3.3 (línia contínua : totes les dades).

No existeixen tendències al llarg dels anys estudiats de les correlacions nitrat : fofat, silicat: fofat i AOU : fofat, ni en el nucli de la LIW ni a la WMDW. La correlació AOU : nitrat té tendència a augmentar amb el temps ($R = 0,80$; $p < 0,002$; $n = 16$) en el nucli de la LIW, i la correlació silicat : nitrat també té

tendència a incrementar a la WMDW ($R = 0,70$; $p < 0,002$; $n = 21$). Altres investigadors tampoc han trobat cap tendència en la relació nitrat : fosfat al llarg dels anys (1960 – 1994 : Béthoux *et al.*, 1998).

3.3.4 Discussió de les tendències trobades a la Mar Catalana

A la Mar Catalana, podem associar les tendències trobades per al nitrat i fosfat en superfície a l'augment en un 50 % de nitrat en aigües del Roine en les últimes dues dècades (Moutin *et al.*, 1998) i a la disminució del fosfat (1968 – 2005 : Raimbault *et al.*, 2007) degut al tractament de fosfats de les aigües continentals en plantes de tractament de residus (depuradores) (Souchu *et al.*, 1997). Aquestes variacions en els continguts de N i P en els rius provoquen canvis en la relació N : P a la superfície del mar (Raimbault *et al.*, 2007; Souchu *et al.*, 1997). La tendència a l'increment de silicat en aigües superficials no pot explicar-se per aquest procés, ja que la tendència general és la de la disminució de la concentració de silicat en rius i zones costaneres degut a la creació de sistemes de preses (Canfield *et al.*, 2005).

La disminució d'oxigen dissolt i l'increment d'AOU calculats en aigües profundes (LIW i WMDW) (Fig. 3.8), indiquen que l'augment de concentració de nutrients en profunditat es deu a l'augment de processos de remineralització en la mateixa massa d'aigua. A partir de les tendències calculades (Taula 3.3) podem veure que l'augment de nutrients és més important a la LIW (entre 200 i 600 m de profunditat), que en aigües profundes (WMDW), confirmant que la remineralització es produeix principalment per sobre de 500 – 600 m de profunditat.

Existeixen diferents processos que poden explicar un augment en el consum d'oxigen i/o en la concentració de nutrients en zones profundes de la columna d'aigua : (1) un decrement de l'oxigen en saturació, (2) una disminució de la velocitat de la LIW, (3) un canvi en el temps de residència de les aigües a la Mar Mediterrània, (4) un augment en la taxa de remineralització dels organismes heteròtrofs i (5) un augment del flux de material particulat a la zona. Aquest processos complementen altres idees, com la de Béthoux *et al.* (1998), que proposen que els nutrients podrien acumular-se a la LIW abans d'arribar a l'oest de la Mar Mediterrània.

Així, en primer lloc, el decrement en la concentració d'oxigen en saturació, calculat a partir de les dades de T i S, que s'observa a la LIW (especialment a la dècada dels 80, que passa de 5.795 a 5.765 ml/l, mantenint-se constant al voltant d'aquest valor durant els 90) i a la WMDW (decrement més constant, de 5.805 a 5.79 ml/l), només explica el 0,5 % de la disminució de l'oxigen dissolt a la LIW i un 0,3 % a la WMDW.

En segon lloc, l'augment de concentració de nutrients també podria ser el resultat de canvis en la hidrodinàmica, en forma de disminució de la velocitat de desplaçament de les diferents masses d'aigua, i/o en l'augment del temps de residència de l'aigua a la Mar Mediterrània. Respecte a la disminució de la velocitat de la LIW, les dades provinents d'un correntòmetre fondejat a 500 m en el Canal de Còrsega semblen reflectir la situació contrària, és a dir, un augment del transport de la LIW, especialment entre 1990 i 2005 (Gasparini, comunicació personal, CNR – ISMAR, La Spezia, Itàlia). En el nostre coneixement, no hi ha observacions sobre canvis en el temps de residència de les aigües a la Mar Mediterrània.

En tercer lloc, l'increment de θ en la massa d'aigua també pot haver causat un augment en la velocitat dels processos de remineralització dels nutrients inorgànics per part d'organismes heteròtrofs, assumint que no hi ha limitació per el tipus de substrat (Pomeroy i Wiebe, 2001). Segons l'equació d'Arrhenius, que mostra la dependència de la temperatura que tenen les reaccions químiques, i assumint una energia d'activació de 15,8

kcal/mol (Packard *et al.*, 1975), la diferència de temperatura (0,3 °C entre 1970 i 2003) és massa petita per que hi hagi un increment en la velocitat de les reaccions químiques. Canvis en la abundància d'organismes o en la comunitat microbiana cap a poblacions més actives també podrien afectar a les concentracions de nutrients, però no existeixen dades que puguin confirmar aquesta idea.

Per últim, l'augment de material particulat cap a zones profundes podria correspondre's amb un augment de la productivitat en superfície, que podria estar estimulada per l'increment d'aportacions de nutrients des d'aigües continentals i per deposició atmosfèrica (Béthoux *et al.*, 1998). En el present estudi l'increment de clorofil·la *a* observat no és significatiu, però a la estació DYFAMED (estació amb 2000 m de profunditat situada a la Mar Ligúrica, mostrejada mensualment) s'ha descrit un increment en la biomassa total de fitoplàncton, amb predominança de formes petites, durant un estudi de 9 anys (1991 – 1999 : Marty *et al.*, 2002), tot i que sense un augment en la productivitat (en g C m⁻² d⁻¹, Marty i Chiavérini, 2002). Si s'amplia el rang d'anys (1993 i 2005), els càlculs de producció primària procedents de DYFAMED continuen sense mostrar un increment de producció primària (calculat a partir de Marty i Chiavérini (2002) i dades de www.obs-vlf.fr/jgofs2/sodyf/home.htm entre 1999 i 2005). L'augment en la biomassa de fitoplàncton (Marty *et al.*, 2002) podria explicar l'increment de concentració de nitrit a l'aigua superficial que s'ha observat a la Mar Catalana, ja que existeix una relació entre aquestes dues variables (Estrada, 1999; Collos, 1998; Guadayol, 2007).

El possible augment en la quantitat de matèria orgànica que arriba a zones profundes de la columna d'aigua també podria provenir per injecció directa a les capes intermèdies (LIW) i profundes (WMDW) a través d'esdeveniments de “cascada d'aigua densa” que tenen lloc des dels canyons submarins en el nord de la Mar Catalana (Canyó del Cap de Creus i probablement de la Fonera) i del Golf de Lleó (Béthoux *et al.*, 2002; Canals *et al.*, 2006). L'aigua de la plataforma s'enfonsa fins aproximadament 500 m casi cada hivern (Durrieu de Madrón *et al.*, 2005). Se suposa que les cascades a major profunditat existeixen al canyó Lacaze – Duthiers almenys des de 1954, amb una freqüència cada 8 – 11 anys (Béthoux *et al.*, 2002). Aquesta aigua densa, provinent de la plataforma, constitueix una font de matèria orgànica “fresca” que entra directament a capes intermèdies i profundes de la Mar Catalana, ja que es produeixen a l'hivern, quan les concentracions de clorofil·la *a* superficials són més elevades i el Roine descarrega amb més força. Heussner *et al.* (2006) estimen que el 40 % de la matèria que és transportada en esdeveniments de cascada no és d'origen litogènic. Durant aquests esdeveniments s'ha mesurat una relació C/N de 6,5 en la matèria atrapada en trampes de sediment, quan normalment aquesta relació és de 9,5 pròpia de material més degradat. Per al canyó Lacaze – Duthiers s'ha estimat que aquestes cascades poden aportar, en forma de POC i DOC, una quantitat de 50 g C m⁻² any⁻¹ (Canals *et al.*, 2006). Aquest fenomen es veu magnificat per fortes tempestes en direcció a la costa del Golf de Lleó que poden passar de gener a maig, emportant-se sediment dipositat pel Roine que en aquest període de l'any pot ser bastant important (Palanques *et al.* 2006).

3.4 Conclusions i resum del capítol

En aquest capítol s'estudien les variacions dels perfils de concentració en profunditat definits en el capítol anterior per a nutrients, oxigen dissolt i clorofil·la *a*. En primer lloc es comparen els perfils de la plataforma continental i de mar obert, i s'observa que el rang de concentració de nitrit, amoni i clorofil·la *a* a la plataforma continental és més ampli que els rangs de les altres variables, en comparació amb els rangs de mar obert. Per tant, els rangs de fosfat, nitrat, silicat i oxigen dissolt definits per a la plataforma continental poden estar sobreestimats, i probablement no haurien de superar la mitjana ± 3 desviacions estàndard, tal com

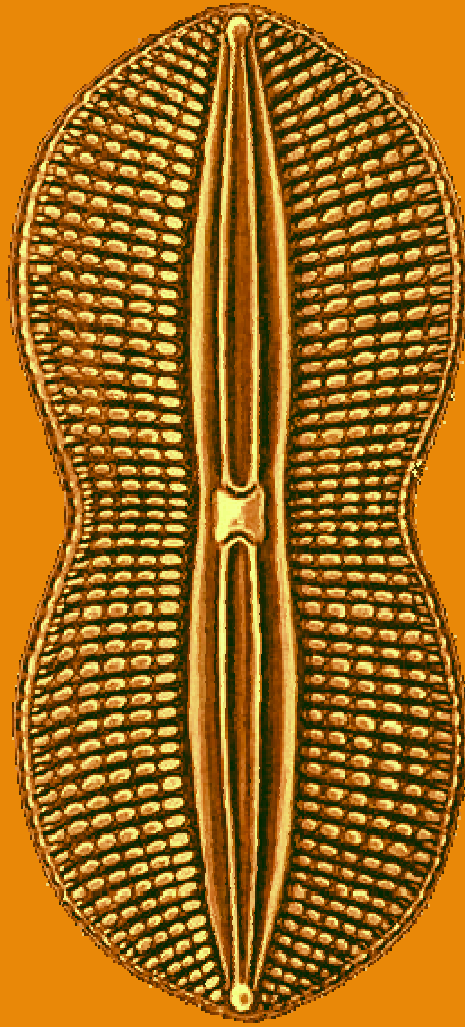
es defineixen a mar obert. Puig que el nombre d'estacions amb un fons menor a 30 – 40 m és molt reduït, els rangs de plataforma definits d'aquesta manera haurien d'aplicar-se a estacions entre 40 m fins 200 m.

Els perfils estacionals per a les diferents variables mostren que les concentracions de nutrients i clorofil·la *a* són més elevades a l'hivern (excepte fosfat, que és igual que a la tardor) i més baixes a l'estiu. Les estructures identificades al capítol anterior es repeteixen estacionalment : el màxim d'oxigen dissolt es troba per sobre del MPC; el MPC coincideix amb el màxim de nitrit i amb la nitraclina; la nitraclina es situa per sobre de la fosfoclina. El màxim en el perfil nitrat : fosfat que s'ha observat en el perfil anual (Cap. 2, Fig. 2.14A), només es produeix a la primavera en estacions de mar obert i de la plataforma continental, i a l'estiu a mar obert. Per tant, aquestes són les èpoques i llocs on la limitació del creixement del fitoplàncton per la disponibilitat de P és més evident.

La estacionalitat en la concentració de nutrients superficial està relacionada amb presència de fitoplàncton (clorofil·la *a*), amb la climatologia (variació de temperatura al llarg de l'any) i la hidrodinàmica (processos de barreja a la tardor i hivern i d'estratificació a la primavera i estiu). A part de la estacionalitat superficial, també existeixen variacions en la concentració de nutrients i oxigen dissolt entre 200 i 600 m de profunditat, zona ocupada per la LIW. En aquesta profunditat, les variacions estacionals de concentració dels nutrients i de la AOU segueixen el mateix patró que la *S* i la θ , indicant que la LIW mostra un comportament hidrodinàmic estacional en recorregut o velocitat, abans d'arribar a la Mar Catalana. Les concentracions més altes de nutrients i AOU a la LIW es troben a la primavera i la tardor, i les més baixes es troben a l'hivern i a l'estiu (per a oxigen dissolt el patró és a la inversa). No es veu una estacionalitat evident a la WMDW, i les diferències significatives trobades (Taula 3.2) podrien ser conseqüència del baix nombre de dades disponibles.

Per últim, amb les campanyes que s'han reunit per fer aquest treball, s'han trobat tendències al llarg dels anys en les principals masses d'aigua a la Mar Catalana. Així, a la SW s'ha trobat una tendència positiva en la concentració de nitrat, i negativa (no significativa) de fosfat, que es corresponen amb les mateixes tendències calculades al Riu Roine, que és la principal font de nutrients antropogènics a l'oest de la Mar Mediterrània. També s'han trobat increments de nitrit, probablement per un increment de la biomassa fitoplanctònica (trobadada a la Mar Lígúrica), i de silicat.

En aigües profundes es confirmen les tendències descrites d'augment de θ , *S*, nitrat i fosfat, tant a la LIW com a la WMDW. El nucli de la LIW es troba cada any a major fondària. En aquest treball s'han trobat les tendències a augmentar de concentració en silicat i AOU, i de disminuir l'oxigen dissolt, però només són significatives a la LIW. L'increment del consum d'oxigen en capes profundes implica un augment dels processos de remineralització, segurament causats per un increment de la quantitat de matèria orgànica que arriba per sedimentació, corresponent a un augment en producció superficial, i a l'efecte de les cascades d'aigua densa a través de canyons submarins. L'acumulació de nutrients en aigües profundes també pot ser conseqüència de canvis en el règim de circulació de les masses d'aigua i de canvis en el temps de residència de l'aigua a la Mar Mediterrània. L'increment de temperatura ($\sim 0,3$ °C en 33 anys) no sembla que tingui un paper important en la química del sistema, en forma de disminució de l'oxigen en saturació en el moment de la formació de la massa d'aigua, ni en l'estimulació de l'augment de la velocitat de remineralització.



Capítol 4.

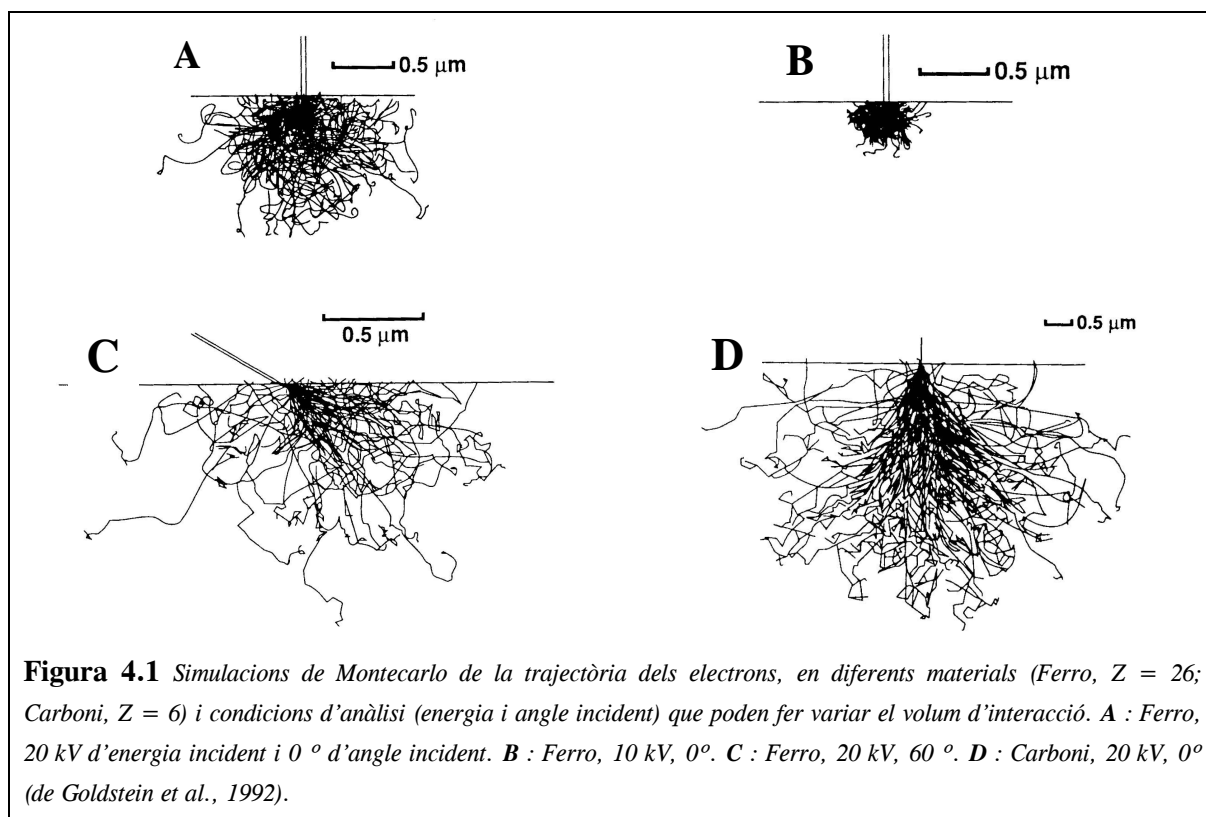
Metodologia per a analitzar la
composició elemental en cèl·lules
individuals del fitoplàncton
mitjançant microanàlisi de raigs - X

Capítol 4. Metodologia per a analitzar la composició elemental en cèl·lules individuals del fitoplàncton mitjançant microanàlisi de raigs - X

4.1 Fonament teòric del mètode

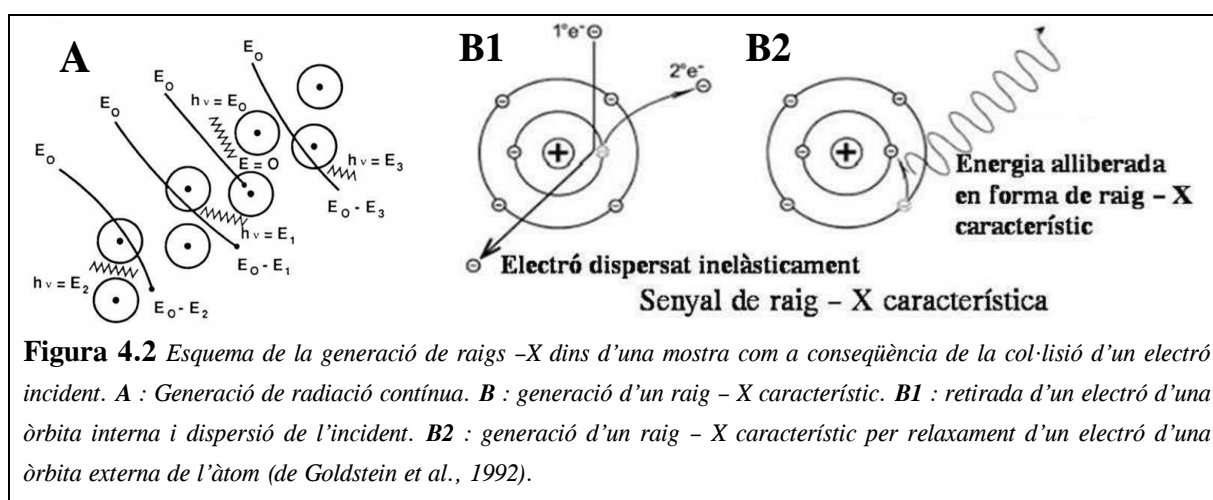
El bombardeig d'electrons sobre la mostra que es realitza en un microscopi electrònic genera varis tipus de senyals. En aquest estudi ens beneficiarem de dos en particular: la senyal dels electrons secundaris, que ens informen de diferències topogràfiques en la mostra, de manera que podem identificar l'espècie d'estudi; i la dels raigs - X característics, que aporten informació qualitativa i quantitativa de la mostra. Ambdós tipus de senyals són conseqüència de les col·lisions inelàstiques dels electrons incidents a la mostra, on part de l'energia d'aquests electrons és transferida tant als electrons més fortament lligats de les capes més internes, com als més dèbilment lligats de les òrbites més externs dels àtoms de la mostra.

En un microscopi electrònic es dirigeix un feix d'electrons cap a la mostra i, en la interacció entre els electrons i la mostra, els electrons del feix incident es dispersen. Com a resultat de les successives dispersions elàstiques (que produeixen una desviació de la trajectòria dels electrons incidents entre 2° i 5° de mitjana) i inelàstiques (que causen, a més d'una desviació de $0,1^\circ$ com a màxim, una progressiva pèrdua d'energia cinètica fins que els electrons són capturats en la mostra), la penetració del feix d'electrons incidents dins de la mostra és limitat. El **volum d'interacció** es defineix com el volum en el que els electrons incidents interactuen amb la mostra, dipositant la seva energia i produint múltiples senyals secundàries que poden ser mesurades (Fig. 4.1). El volum d'interacció depèn de l'energia dels electrons del feix incident (Fig. 4.1 A i B), de la inclinació de la superfície de la mostra respecte el feix d'electrons incident (Fig. 4.1 A i C) i del Z de la mostra (Fig. 4.1 A i D). En el cas de materials de baixa densitat i baix Z, com les mostres d'origen biològic en general, aquest volum té forma de pera (Fig. 4.1 D).



La tècnica de simulació de Montecarlo és una eina útil que permet modelitzar el volum d'interacció si coneixem la densitat i els materials que componen la mostra, i així podem estimar el volum total de mostra analitzat. Aquesta simulació també ens permet veure que el volum d'interacció té un nucli molt dens d'energia transferida prop del punt d'impacte del feix d'electrons incident (hi ha més col·lisions entre electrons incidents i àtoms), i la densitat disminueix a mesura que ens apropem a les vores del volum (Fig. 4.1).

Els raigs - X es defineixen com una radiació electromagnètica de longitud d'ona curta produïda per la desacceleració d'electrons d'elevada energia, o per transicions electròniques que impliquen electrons de les òrbites internes dels àtoms (Skoog i Leary, 1995). En el microscopi electrònic, els raigs - X es generen mitjançant dos processos : la **radiació contínua** (radiació blanca, radiació de frenada o *bremsstrahlung*) generada en un procés de desacceleració quan l'electró incident interacciona amb el camp coulombià de l'àtom (format pel camp positiu del nucli i el negatiu dels electrons de l'àtom); i la **radiació característica** generada per un procés de ionització per la interacció amb electrons de les capes internes (Fig. 4.2).



La radiació contínua és de naturalesa aleatòria i, per tant, aquesta energia pot prendre qualsevol valor des de la fracció d'un eV fins a la totalitat de l'energia incident (que és la que tenen els electrons abans d'interaccionar amb la mostra). Així, la radiació contínua genera un fons continu en totes les energies de l'espectre (Fig. 4.3). Si l'electró incident encara conté una energia alta (com la del feix d'electrons incident o propera a ella), la probabilitat que es desacceleri, és a dir, que perdi tota la seva energia, en un sol xoc és baixa, per això la intensitat (energia dels raigs - X que arriben al detector) en l'espectre continu en energies altes (properes a la incident) és baixa; però quan l'electró incident ja ha perdut gran quantitat d'energia en col·lisions precedents, la probabilitat de perdre energia en un procés de frenat creix, i la intensitat és més alta. Per tant, com més alta és la energia inicial dels electrons, més elevat és el valor màxim de la intensitat del continu (Fig. 4.3). Altres factors, com el Z total de la mostra, també poden afectar a la forma del fons continu.

Si un electró incident conté suficient energia pot causar la ejecció d'un electró de les òrbites internes de l'àtom amb el que interacciona, deixant-lo en un estat excitat, és a dir, amb un excés d'energia (Fig. 4.2 B1). Un àtom en estat excitat és inestable i tendeix a tornar al seu nivell de baixa energia. Aquesta relaxació es produeix a través d'un conjunt limitat de transicions dels electrons que ocupen les òrbites més externes per ocupar l'espai buit que ha deixat l'electró ejectat (Fig. 4.2 B2). Aquestes transicions resulten en l'alliberament d'un fotó de radiació electromagnètica (radiació característica) d'energia definida i coneguda per a cada element atòmic, ja que l'energia que contenen els electrons en les diferents òrbites, així com la de les transicions electròniques, són conegudes i característiques de cada àtom. La quantitat mínima d'energia

necessària per a retirar un electró d'una capa específica s'anomena **energia crítica de ionització**. En un espectre de raigs - X, els pics característics s'alcen per sobre de la radiació contínua (Fig. 4.3).

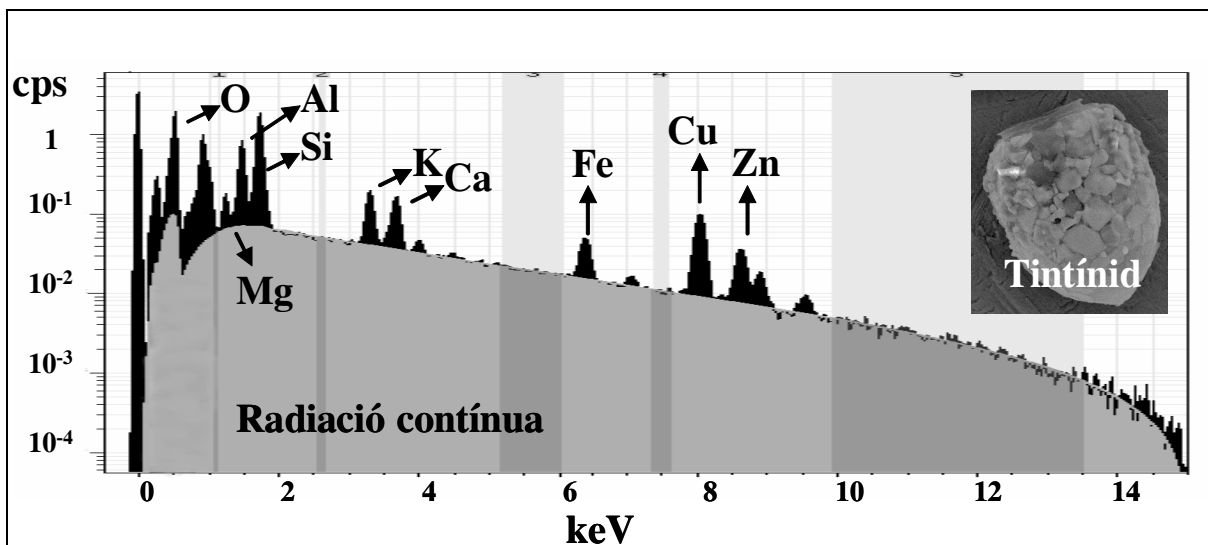


Figura 4.3 Espectre de raigs - X resultant de l'anàlisi del tintíid de la fotografia. L'eix de les Y correspon a la intensitat del senyal (nombre de raigs - X processats pel detector), i l'eix X correspon a l'energia dels raigs - X que arriben al detector. En gris està marcada la zona de radiació contínua de l'espectre. Els pics que s'alcen sobre la radiació contínua corresponen als pics característics dels elements que conformen la cèl·lula (en negre). L'espectre reflexa majoritàriament la composició del material amb el que s'envolta el tintíid, en aquest cas, alumino-silicats (Si, Al, O, Mg, K, Ca i Fe). El Cu i Zn provenen del suport sobre el que s'ha col·locat la mostra.

Els electrons en un àtom es disposen en diferents nivells energètics, de manera que cada electró queda descrit per una sèrie de números quàntics (n, l, j i m_j). El número quàntic principal (n) descriu les òrbites dels electrons presents en les quals tenen aproximadament la mateixa energia, de manera que $n = 1$ correspon a la òrbita K; $n = 2$ correspon a la òrbita L; $n = 3$ és la òrbita M; $n = 4$ correspon a la òrbita N, etc. En un espectre de microanàlisi, les línies K són aquelles que corresponen a transicions d'electrons de les òrbites més externes que canvien d'òrbita per omplir el buit deixat al ser ejectat un electró de l'òrbita més interna ($n = 1$) de l'àtom. Les transicions electròniques possibles, a més de les que generen línies K, es resumeixen a la Figura 4.4.

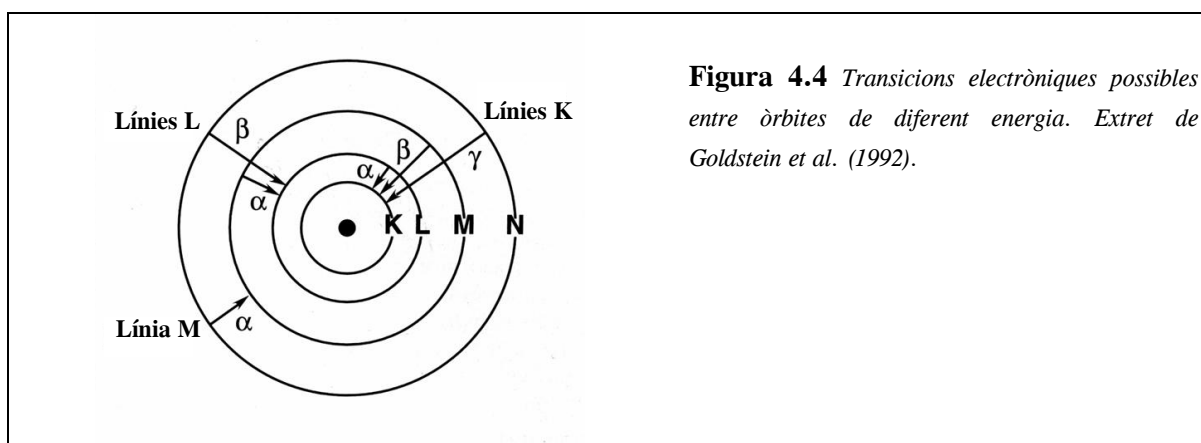


Figura 4.4 Transicions electròniques possibles entre òrbites de diferent energia. Extret de Goldstein et al. (1992).

Un cop generat un raig - X a l'interior de la mostra, aquest pot patir diferents transformacions que li poden impedir arribar al detector. Les transformacions més importants són la absorció, la dispersió i la fluorescència.

Quan un fotó és absorbit (parlem d'absorció fotoelèctrica), l'energia associada a aquest fotó és completament transferida a un electró d'una òrbita, que com a conseqüència, és ejectat amb una energia cinètica igual a la del fotó menys l'energia crítica d'ionització de l'electró ejectat, deixant l'àtom en estat excitat. El procés de desexcitació és l'usual : un electró de les òrbites externes és transferit a l'òrbita més interna que ha quedat buida i es genera un altre raig - X. L'emissió de raigs - X per efecte de l'absorció d'un raig - X s'anomena "fluorescència de raig - X". Es diferencien els dos tipus de raigs - X anomenant "radiació primària" als emesos com a conseqüència de la interacció amb el feix d'electrons incidents, i "radiació secundària" aquella provenint de la interacció amb raigs - X generats dins de la mostra. Quan l'energia d'un fotó és només lleugerament superior a l'energia crítica de ionització, la probabilitat d'absorció augmenta. Això es tradueix en que elements amb $Z = x$ tenen una alta probabilitat d'absorbir fotons generats en elements amb $Z = x + 1$.

Per últim, els fotons també poden perdre's per dispersió dins de la mostra, mitjançant xocs consecutius amb els electrons de la mostra. La probabilitat de perdre's per dispersió depèn del gruix, de la densitat i del Z global de la mostra : com més altes siguin aquestes característiques, més gran és la probabilitat de que els electrons es dispersin.

Els programes d'anàlisi d'espectres de raigs - X normalment incorporen una sèrie de correccions per aquests efectes a l'hora de quantificar mostres suficientment gruixudes com per que puguin aparèixer fenòmens d'absorció, dispersió i fluorescència. Aquesta correcció s'anomena "ZAF" (Z : número atòmic, A : absorció, F : fluorescència).

4.2 Instrumentació d'anàlisi i adaptació per a SEM

Els estudis de microanàlisi poden dur-se a terme en dos tipus de microscopis electrònics : rastreig i transmissió. La preparació de les mostres és molt diferent en cada tipus de microscopi, ja que els objectius que persegueixen també ho són.

En un SEM es pretén estudiar la morfologia superficial (topografia) de la mostra, per tant aquesta es col·loca sobre un suport rígid, de 12 a 15 mm de diàmetre, i es recobreix amb algun metall (C, Au, Au - Pd) per donar conductivitat a la mostra i augmentar la resolució de la imatge. Les mostres resultants, per tant, són relativament gruixudes (Fig. 4.5 A), i els fenòmens d'absorció, dispersió i fluorescència de raigs - X són molt importants. La radiació contínua també contribuirà significativament en l'espectre de raigs - X resultant. Per quantificar espectres obtinguts amb anàlisis en SEM (anomenats "bulk analysis"), normalment s'aplica la correcció ZAF.

En un microscopi TEM es poden distingir estructures dins de la mostra, a partir de diferències en la densitat dels electrons que arriben a la pantalla després de travessar la mostra (Heath, 2005). Aquesta ha de ser tan prima com es pugui, i es col·loca en una reixeta, normalment d'Al, de 3 mm de diàmetre. A vegades aquests microscopis estan adaptats per poder-hi treballar també com a SEM, i es diu que treballen en rastreig - transmissió (STEM). Si s'assumeix que la capa analitzada és suficientment fina, llavors els efectes d'absorció i fluorescència de raigs - X es poden desestimar, de manera que la intensitat dels raigs - X emesos i dels raigs - X que abandonen la mostra és la mateixa. Aquest és el criteri per a l'anàlisi de capa fina ("thin film") (Hren *et al.*, 1979), que es pot dur a terme en TEM i STEM (Fig. 4.5 B), però no en SEM (Fig. 4.5 A).

La intensitat del feix d'electrons i la contaminació també són diferents en ambdós tipus de microscopis. Normalment, en SEM es treballa a baixa intensitat (5 a 30 kV), mentre que amb STEM es

treballa fins a 80 kV d'energia incident. L'energia incident no només afecta, com ja hem vist, a la penetració del feix d'electrons dins de la mostra, sinó que també determina quins àtoms seran excitats, ja que es necessita aproximadament el doble de l'energia química d'ionització per ejectar un electró de la capa interna. Per exemple, en el cas de fer servir 30 kV d'energia incident, obtindrem un espectre amb línies K d'elements fins a $Z = 37 - 38$ (Rb - Sr), en cas de ser presents a la mostra, ja que tenen energies crítiques de ionització de les línies K properes a 15 kV. La contaminació per altres elements presents en la cambra on es col·loca la mostra és més important en STEM, que no pas en SEM, on la majoria de la contaminació prové del suport (Roomans, 1999). A més, la reixeta d'alumini i la pel·lícula de carboni que subjecta la mostra (de formvar) sobre la reixeta també contribueixen amb pics característics en l'espectre de raigs - X que s'obté amb STEM.

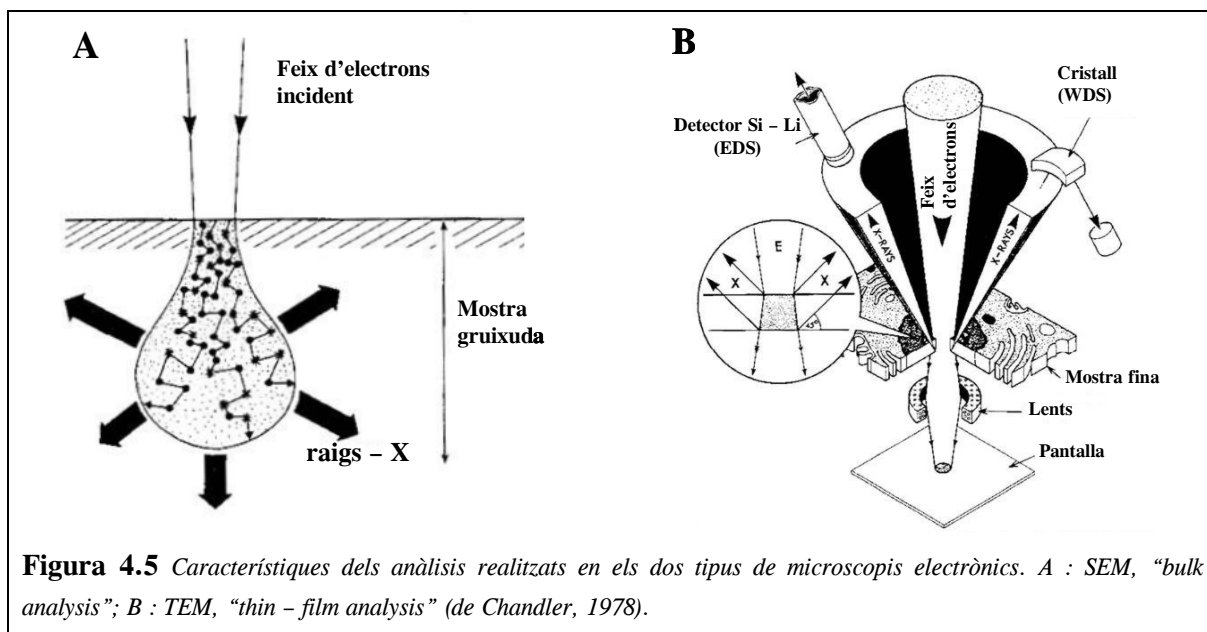


Figura 4.5 Característiques dels anàlisis realitzats en els dos tipus de microscòpia electrònica. A : SEM, “bulk analysis”; B : TEM, “thin - film analysis” (de Chandler, 1978).

Existeixen dos tipus de detectors de raigs - X : **espectròmetres de dispersió d'energia (EDS)** i de **dispersió de longitud d'ona (WDS)** (Fig. 4.5 B) que es poden utilitzar en els dos tipus de microscòpia. Els WDS consten d'una sèrie de cristalls que seqüencialment detecten diferents rangs de longitud d'ona. Els espectres que s'obtenen amb WDS tenen molta més resolució que els EDS, on s'encavalquen pics característics, però la principal desavantatge és que cal analitzar varies vegades tota la mostra per poder tenir tot l'espectre. En canvi, amb EDS, amb una eficiència de recollida de raigs - X propera al 100 %, s'obtenen tots els pics característics en un sol anàlisi. El detector EDS detecta els raigs - X en base a l'efecte de ionització que es produeix en un medi sòlid. Els més usuals són els formats de “Si(Li)” (matriu de Si que també conté liti). L'inconvenient d'aquest tipus de detectors és la lleugera contaminació per Si en l'espectre.

L'estudi de la composició elemental del plàncton a la Mar Catalana s'ha dut a terme al Servei de Microscòpia Electrònica de l'Institut de Ciències del Mar, de Barcelona, que disposa d'un microscopi electrònic de rastreig HITACHI S - 3500 N, i un detector EDS, tipus Si(Li), de la casa BRUKER AXS (abans RÖENTEC). Aquest detector és capaç de detectar raigs - X provinents d'elements a partir de $Z = 3$ (a partir de bor, B), amb una resolució de 126 eV. El programari utilitzat per adquirir els espectres, i usat parcialment per a la quantificació, ha estat QUANTAX 1.6, també de la casa BRUKER AXS.

Les metodologies existents en el moment de començar aquest estudi per analitzar plàncton utilitzant SEM - EDS no són vàlides quan es tracta de mesurar elements lleugers, ja que consisteixen en acumular cèl·lules en filtres de policarbonat. Com que el filtre conté molt més C i O que les cèl·lules, la senyal provinent del filtre és molt més important que la de la cèl·lula, que queda molt diluïda. A més, ambdós pics (C

i O) emmascaren el pic de N, que es troba entre aquests dos elements, ja que en un espectre de raigs - X les línies K dels elements es situen en ordre ascendent de Z. La contribució del filtre també seria molt important en el cas d'utilitzar filtres que no contenen C com a principal constituent, com per exemple de fibra de vidre (alta contribució de Si), o de plata (les línies L de la plata (Ag) interfereixen amb les línies K dels elements lleugers).

La utilització d'altres suports que normalment s'utilitzen en les observacions per SEM, com son xapes de Cu - Zn, i de Be, també han presentat varis inconvenients :

- Com que es diposita una solució aquosa (aigua de mar + cèl·lules) sobre la xapa, el temps que triga en assecar-se és molt alt, afectant a la distribució intra- i intercel·lular dels elements de la mostra.
- Mentre la mostra s'asseca la xapa s'oxida, de manera que el valor d'oxigen no és fiable i, al ser més alt, pot emmascarar el pic de N.
- En xapes de Cu - Zn, apareixen pics característics per aquests elements. Les línies K d'aquests elements queden separades de la resta de material biològic, però les línies L interfereixen amb el Na (a la Fig. 4.3, les línies L de Cu i Zn estan encavalcades i s'alcen entre el pic d'O i el de Mg).
- En xapes de Be, no hi ha contribució d'aquest element en forma de pics característics, ja que té $Z = 2$, essent invisible pel detector, però sí que poden contribuir altres materials que també formen part de la xapa juntament amb el Be, com el Fe.
- A part dels pics característics, ambdós tipus de xapes contribueixen en la creació de radiació contínua, així com en l'aparició de fenòmens d'absorció i fluorescència.
- El Be és molt tòxic i les xapes són molt cares.

Altres investigadors han creat un suport de B (Choël *et al.*, 2005), que amb les condicions adequades del detector pot actuar com el suport de Be, és a dir, sense aportar pics característics, però participant en la radiació contínua, absorció i dispersió de raigs - X. Tenint en compte que el detector funciona en condicions òptimes quan rep com a màxim 1000 comptes (raigs - X) per s, resulta important evitar tant pics característics que contaminin la mostra (provinents de les xapes i filtres), com pics de radiació contínua que no provenguin de la mostra que ens interessa analitzar. Això és especialment important quan la mostra conté algun element d'interès en molt baixa concentració. Per tant, l'objectiu ha estat aconseguir només els elements d'interès sense la intervenció del suport, és a dir, aconseguir les condicions d'anàlisi de TEM en SEM. Així també es podran evitar els importants efectes d'absorció, dispersió i fluorescència que apareixen, no tant a la mostra, que representa una petita part del volum d'interacció, sinó a l'interior del suport.

S'ha aconseguit imitar les condicions d'anàlisi de TEM en SEM mitjançant la preparació de mostres en unes reixetes de 10 mm de diàmetre, i adaptant un suport per mantenir la reixeta elevada, de manera que el feix d'electrons la travessarà. La Figura 4.6 mostra el suport adaptat per a microanàlisi de "capa fina" en SEM (A a C) i la reixeta escollida per treballar-hi (E). A un suport per a alta resolució (Hitachi) s'han muntat tres filferros, recoberts amb carboni adhesiu que permetran fixar una reixeta, on haurem dipositat les cèl·lules a analitzar. L'alçada de la reixeta sobre el suport rígid és de 17 mm. Les reixetes utilitzades són de Cu, de 10 mm de diàmetre i 100 µm de llum de malla (Ted Pella Inc., 79050). Originàriament estan dissenyades per a identificar zones d'interès en una mostra de SEM, per poder fer comptatges o altres tipus d'anàlisis. Per poder

suportar les cèl·lules sobre la reixeta, aquestes es recobreixen amb una capa molt fina de Formvar (Fluka, 09823; o bé directament dissolt en cloroform : Ted Pella Inc., 19222), utilitzant la metodologia de TEM.

En cas de voler utilitzar les reixetes de TEM convencionals (Agar, G2460AL), aquestes també es poden subjectar mitjançant adhesius de doble cara de C en aquest suport (Fig. 4.6 B), o en el suport tradicional de SEM (Fig. 4.6 D). D'aquesta manera es poden analitzar varies reixetes durant una mateixa sessió, sense necessitat d'obrir la cambra de buit del microscopi. Normalment les substàncies patró utilitzades per a calibrar els espectres es preparen en aquest tipus de reixetes.

El suport utilitzat està format principalment d'Al, però també conté traces de Fe, Cu, Cr, i Sn. La contaminació per part d'aquests elements del suport no és important, però cal tenir-ho en compte en cas que ens interessi específicament algun d'aquests elements.

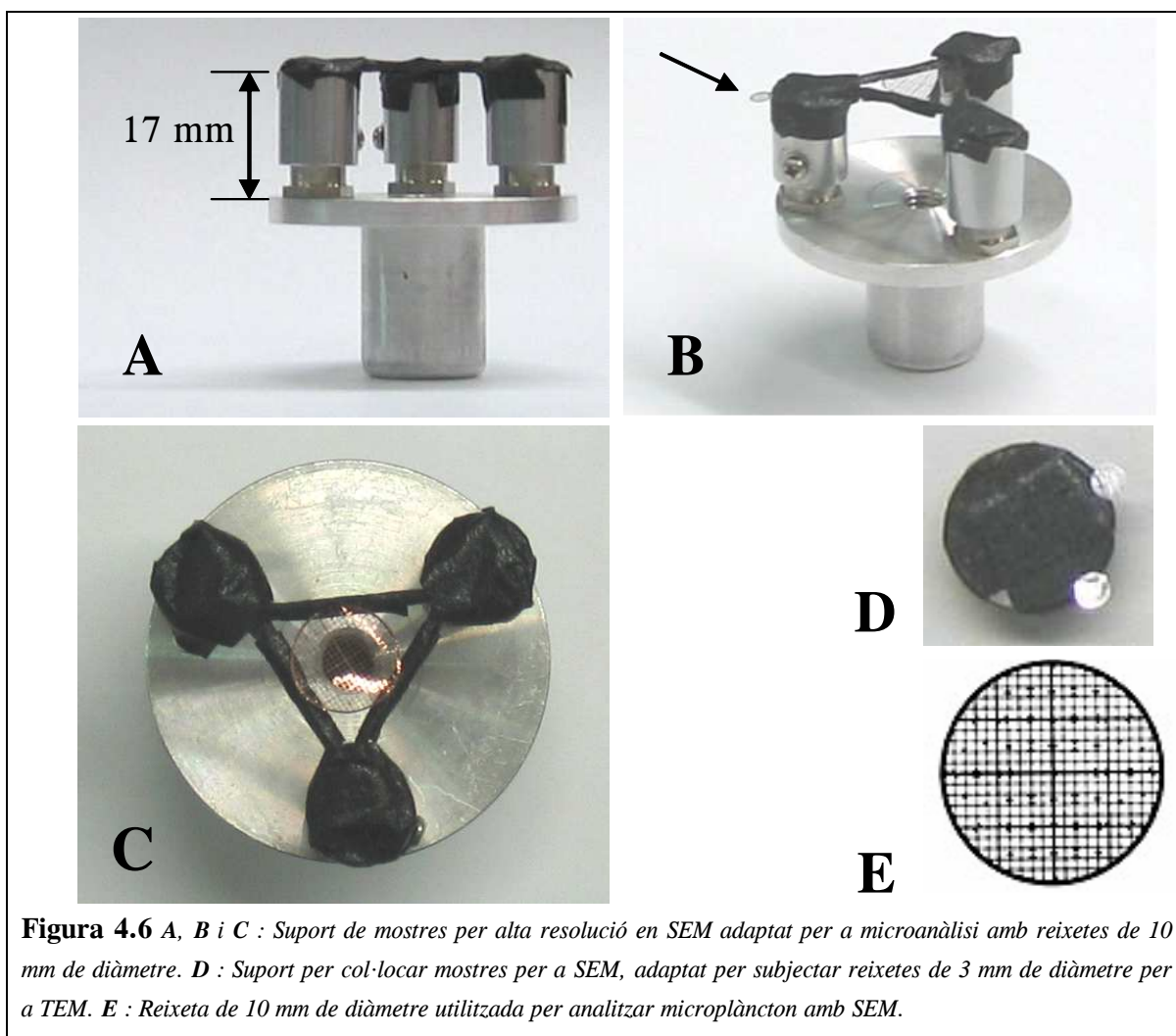


Figura 4.6 A, B i C : Suport de mostres per alta resolució en SEM adaptat per a microanàlisi amb reixetes de 10 mm de diàmetre. D : Suport per col·locar mostres per a SEM, adaptat per subjectar reixetes de 3 mm de diàmetre per a TEM. E : Reixeta de 10 mm de diàmetre utilitzada per analitzar microplàncton amb SEM.

4.3 Preparació de les mostres per analitzar fitoplàncton marí i condicions d'anàlisi

En aquest treball ens hem centrat en l'estudi de cèl·lules grans, diatomees i dinoflagel·lades, molt abundants en el fitoplàncton de la Mar Catalana (Margalef, 1978; Velásquez, 1997) que podrem reconèixer amb facilitat en el microscopi electrònic, si més no a nivell de gènere. El protocol seguit per preparar mostres de fitoplàncton per ser analitzades mitjançant microanàlisi de raigs - X consisteix en :

- Filtrar aigua de mar a través d'una malla de 20 µm. La quantitat d'aigua a filtrar pot variar segons la concentració de cèl·lules de la zona d'estudi. És convenient prefiltrar l'aigua per una malla de 200 µm per retirar els organismes grans de la mostra (zooplàncton i altres).
- Quan s'ha concentrat suficient volum de biomassa, es filtra per una malla de 20 µm. A partir d'aquí el procés ha de ser el més ràpid possible, per evitar que elements de l'interior cel·lular surtin de la cèl·lula.
- Es renten les cèl·lules acumulades a la malla de 20 µm amb aigua de rentat, que consisteix en aigua bidestil·lada tamponada a pH 8,3 - 8,5 amb NaOH. Aquesta aigua ha d'estar molt freda (quasi congelada), per alentir processos enzimàtics de les cèl·lules. El procediment consisteix en afegir 5 - 10 ml d'aigua de rentat per sobre de la malla i retirar-la amb una pipeta des de sota de la malla. Cal repetir la mateixa operació unes 10 vegades.
- Posar el contingut de la malla (aigua de rentat + cèl·lules) en un tub de centrífuga. Aquest tub tindrà la part de baix adaptada per poder dipositar la reixeta del microscopi de manera horitzontal.
- Centrifugar suaument, per exemple uns 15 minuts a 3000 - 4000 rpm, a baixa temperatura.
- Retirar l'aigua sobrant amb una pipeta de plàstic, amb una bomba de filtració o amb paper assecant.
- Retirar la reixeta del tub de centrífuga i deixar assecar a l'aire.
- Emmagatzemar en una cambra de buit o similar fins el moment de l'anàlisi.

A part de la necessitat de preparar les mostres amb celeritat, degut al canvi osmòtic provocat en rentar amb aigua bidestil·lada, cal tenir en compte que el volum cel·lular podria veure's modificat en assecar les cèl·lules i caldria corregir-ho. El programari utilitzat per mesurar les cèl·lules i l'àrea d'anàlisi ha estat QUARTZ PCI 5.1. Els volums cel·lulars s'han calculat seguint Sun i Liu (2003). Les cèl·lules no poden ser fixades (lugol, glutaraldehyd), ja que a part d'afegir elements que contribuïran amb pics característics i amb radiació contínua, poden causar una variació en les concentracions intracel·lulars d'alguns elements (Lehman, 1985; Booth *et al.*, 1987; entre altres).

La Figura 4.7 mostra algunes imatges de microscopi de preparacions de cèl·lules de microplàncton en reixetes de Cu. A les imatges 4.7 A i C es mostren les cèl·lules un cop assecades a través d'un microscopi òptic, on es pot veure que un cop assecades, el contingut intracel·lular es queda enganxat a les parets. Aquesta observació no es pot fer en les mateixes cèl·lules vistes amb el SEM (Fig. 4.7 B i D). Quan no es dessala la mostra amb aigua de rentat, en assecar-se la mostra la sal forma cristalls que s'acumulen a les vores de la reixeta (Fig. 4.7 E) i recobreixen les cèl·lules (Fig. 4.7 F a H). Usualment, en un microscopi electrònic, les mostres es recobreixen amb C o Au - Pd per millorar-ne la conductivitat i augmentar la qualitat de la imatge. En no recobrir les mostres per fer microanàlisi, poden aparèixer càrregues que provoquen la desviació parcial del feix d'electrons respecte la mostra, causant la distorsió de la imatge. La presència de sal a la mostra augmenta considerablement la probabilitat de generar-se càrregues, a més de "diluir" i contaminar l'anàlisi amb altes quantitats de Na i Cl.

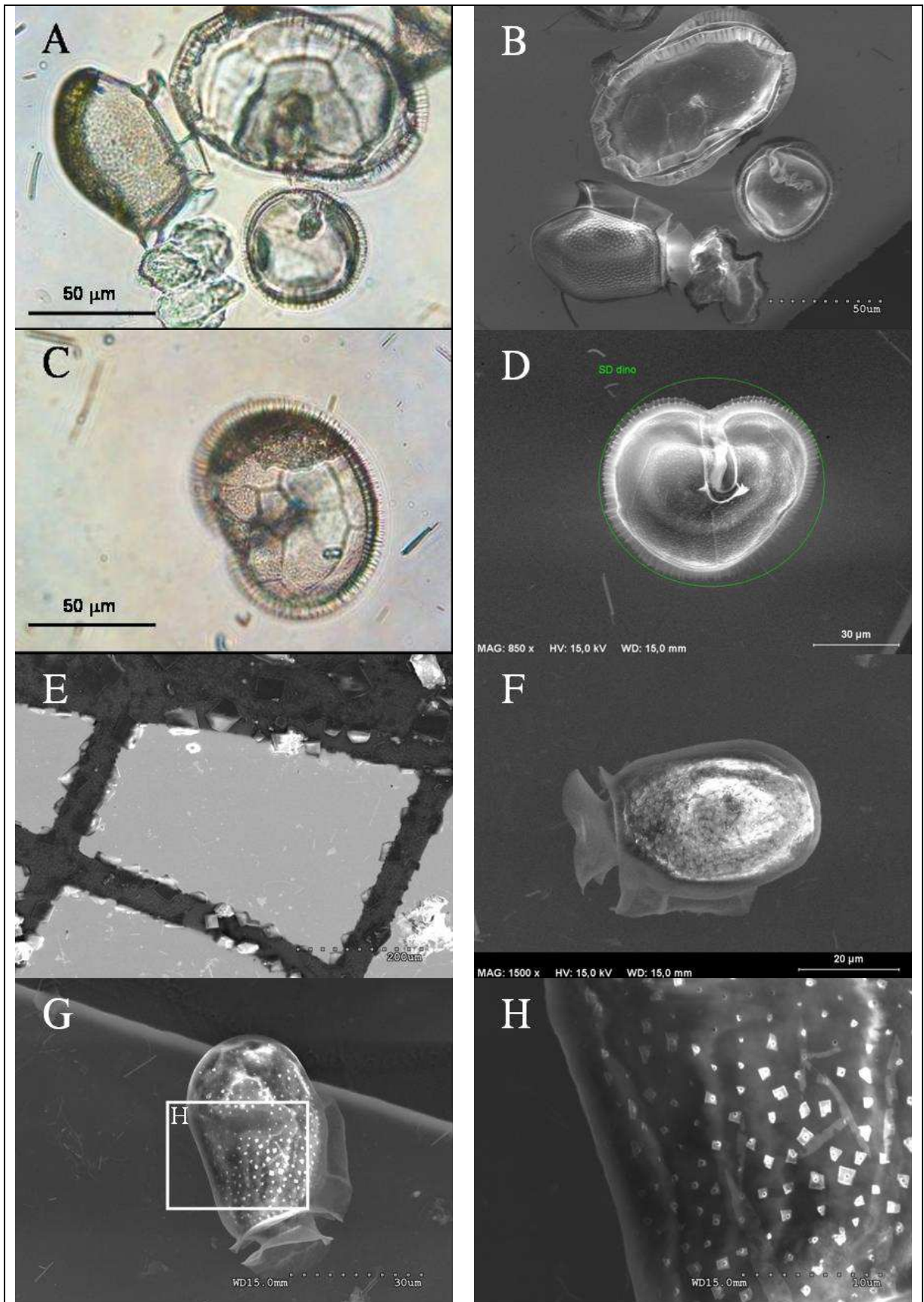


Figura 4.7 A - D : Preparació d'una reixeta amb dinoflagel·lades, vistes amb microscopi òptic (A i C) i electrònic (B i D). E - H : imatges de SEM on es veuen cristalls de sal formats sobre la reixeta (E), sobre una cèl·lula (F) i en els porus (G i ampliació a H) d'una dinoflagel·lada.

Les característiques instrumentals dels anàlisis en aquest estudi han estat :

- Energia incident del feix d'electrons : 15 kV
- Distància entre el detector i la mostra (WD a la Figura 4.7, “working distance”): 15 mm.
- Temps d'anàlisi (“life time”) : 100 s per cèl·lula + 100 s per blanc (el blanc correspon a una zona sense cèl·lules del formvar, adjacent a la cèl·lula que estem analitzant).

S'ha estudiat la penetració del feix d'electrons a les mostres de fitoplàncton, acumulant cèl·lules en filtres prèviament coberts amb una capa d'Au - Pd. S'ha vist que fins i tot utilitzant l'energia més baixa, 5 kV, es poden veure pics d'Au i Pd a l'espectre de raigs - X en diatomees de mida gran (*Thalassiosira* sp.). Per tant, podem estar segurs que treballant amb 15 kV d'energia incident, necessaris per poder obtenir raigs - X des del C fins al Fe, podrem analitzar tot el contingut de les cèl·lules de fitoplàncton i de la capa de C del formvar que suporta les cèl·lules a la reixeta.

Per estudiar l'efecte del rentat en les concentracions intracel·lulars, s'han analitzat cèl·lules de dinoflagel·lades mostrejades durant una proliferació massiva d'algues al port d'Arenys. El mostreig forma part del projecte SEED (“Life cycle transformations among HAB species, and the environmental and physiological factors that regulate them”, GOCE-CT-2005-003875). Es va preparar una mostra amb cèl·lules, segons el procediment descrit, i una altra reixeta on no es van rentar les cèl·lules. Es van analitzar 25 cèl·lules d'*Alexandrium minutum* (17 de rentades i 8 sense rentar), i 9 cèl·lules d'*Scropsiella* sp. (4 cèl·lules rentades i 5 sense rentar). A la reixeta on les cèl·lules no havien estat rentades, es van escollir aquelles cèl·lules en les que la quantitat de sal era molt escassa (no totes les cèl·lules queden igual de recobertes de sal, depenent de si la reixeta o la capa de formvar es troben completament horitzontals durant el procés d'assecat).

L'anàlisi estadístic es va fer comparant la relació entre els elements i el volum cel·lular, amb una ANOVA paramètrica (les concentracions d'elements per volum segueixen una distribució normal, tant si estan rentades com si no ho estan, i les variances son iguals), amb STATISTICA 6.0. També es van analitzar cristalls de sal presents a la mostra.

Els cristalls de sal analitzats (n = 9) contenen principalment Na i Cl (32 % i 56 % en pes, respectivament) i O (9 % en pes), i a vegades es detecten petites quantitats de Mg (2 % en pes), K i Ca (1 % en pes). Quan es detecta la presència de Mg, K i/o Ca, la relació entre el sodi i el clor disminueix des de 1:1 a 0,7:1. Es recomana que, en cas d'analitzar una cèl·lula que no hagi quedat neta, tot i haver rentat la mostra per dessalar-la, es faci un breu anàlisi puntual al cristall de sal que conté per comprovar-ne la composició.

Respecte els resultats estadístics, tant en *Scropsiella* sp. com en *Alexandrium minutum* s'han detectat diferències significatives ($p < 0,05$) en la concentració de Mg entre les cèl·lules rentades i no rentades. En *A. minutum* també hi ha diferències en la concentració de Cl. Per tant, les precaucions preses a l'hora de rentar les cèl·lules (utilitzar aigua molt freda, prop de la congelació, i tamponada) són suficients per garantir la no mobilitat dels elements entre la cèl·lula i el medi extern, excepte en el cas del Mg. La disminució en la quantitat de Mg entre les cèl·lules no rentades i les rentades és d'un 47 %. Aquesta disminució és molt important, i per això caldria estudiar amb més atenció si aquesta es deu només a aspectes analítics, a una presència inusualment elevada de Mg a la sal o si existeix algun altre mecanisme que provoqui una sortida de Mg des de les cèl·lules cap al medi extern durant el procés de rentat.

4.4 Quantificació i quimiometria

Les cèl·lules del plàncton, preparades en una reixeta i assecades, poden considerar-se prou primes com per aplicar un anàlisi de “capa fina” (Roomans, 1980), és a dir, es pot considerar que no s’hi donen fenòmens d’absorció i fluorescència. Segons aquesta teoria, la massa d’un element pot ser calculada gràcies a l’equació :

$$m_x = (I_x * A) / (C_x * t)$$

on m_x és la massa de l’element x (en fg), I_x és el número de comptes (raigs - X processats pel detector) de l’element x , A és l’àrea analitzada (en μm^2), C_x és la constant de calibració per l’element x (comptes * μm^2 * fg^{-1} * s^{-1}), i t és el temps d’anàlisi (“live time”, en segons). La intensitat i el temps s’obtenen a partir del tractament dels espectres amb QUANTAX 1.6. L’àrea, que pot ser quadrada o circular, es mesura a partir de la imatge guardada de l’anàlisi. Les constants de calibració s’han calculat a partir de l’anàlisi de patrons, de massa coneguda (veure més endavant). El número de comptes s’obté a partir dels espectres, utilitzant també QUANTAX 1.6. Un cop obtingut l’espectre, cal identificar els elements presents i ajustar la radiació contínua, tal com es pot veure a la Figura 4.3 (part grisa). En el cas d’elements que també són presents en el blanc, cal restar els comptes del blanc dels comptes totals obtinguts en analitzar la cèl·lula. Normalment només apareixen quatre elements en el blanc : C i O (provinents del formvar), Al (de la reixeta o de parts de la cambra de buit del microscopi), i Si (del detector). Si la reixeta és d’un altre element (per exemple de Cu), aquest probablement també apareixerà a l’espectre.

La constant de calibració del C s’ha calculat a partir de l’anàlisi d’esferes de làtex suspeses en aigua (Agar Scientific, Stansted, Anglaterra). El làtex és un polímer de poliestirè, $[(\text{CH}_2)_n]$ de densitat $1,05 \text{ g/cm}^3$. S’han utilitzat esferes de làtex d’1, 2 i 5 μm de diàmetre nominal. Per preparar la mostra es posa una gota del preparat sobre una reixeta d’Al de 3 mm de diàmetre i es deixa assecar. S’han analitzat entre 10 i 20 esferes de cada mida i grups de varies esferes juntes. Aquestes esferes també es fan servir per comprovar que la intensitat del feix d’electrons que rep la mostra és constant en cada sessió d’anàlisi : s’analitzen algunes esferes de làtex i s’ajusta la intensitat d’energia del feix incident d’electrons, de manera que els comptes per segon (cps) que s’obtenen siguin iguals que els obtinguts durant la calibració. La Figura 4.8 mostra l’anàlisi de les esferes de làtex d’1, 2 i 5 μm de diàmetre per a l’obtenció de la constant de calibració del C, que correspon a la pendent de la recta (Fig. 4.8 A), i la comparació entre la massa de C calculada a partir del volum de les esferes de làtex i la massa calculada aplicant la teoria de l’anàlisi de capa fina (Fig. 4.8 B). Els punts per sobre de 100 pg corresponen a grups d’esferes, el càlcul del volum de les quals comporta cert error, i probablement per això no s’ajusten correctament a la recta 1 : 1.

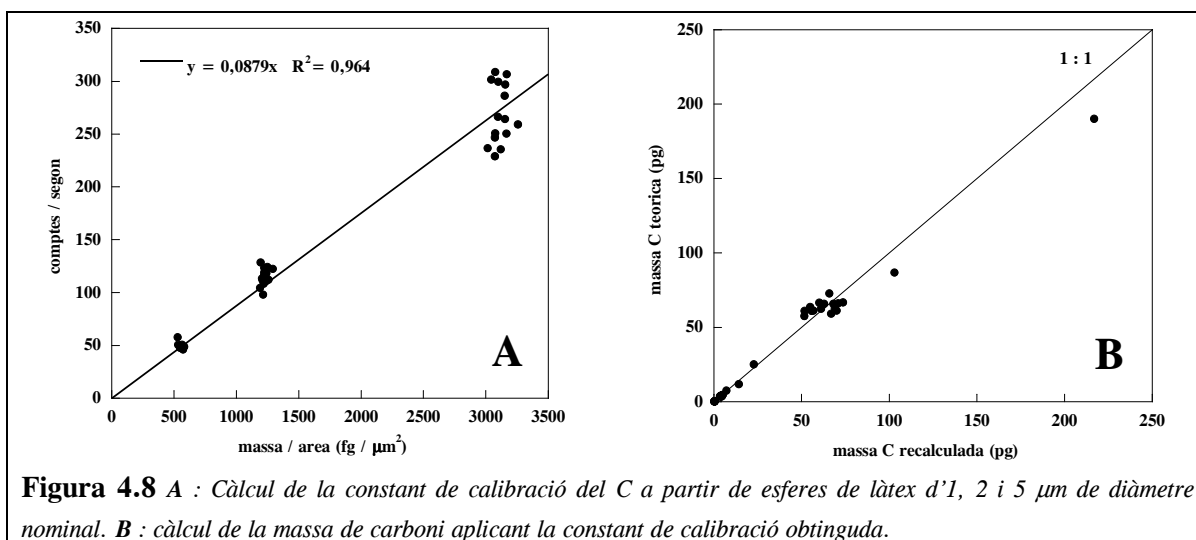


Figura 4.8 A : Càlcul de la constant de calibració del C a partir de esferes de làtex d’1, 2 i 5 μm de diàmetre nominal. **B :** càlcul de la massa de carboni aplicant la constant de calibració obtinguda.

L'energia incident del feix d'electrons determina la penetració dins de la mostra, de manera que com més alta és l'energia incident, més penetra el raig d'electrons dins de la mostra. Aquesta idea s'il·lustra a la Figura 4.9, on es comparen els anàlisis d'esferes de làtex de diferents mides en dos SEM diferents : Hitachi S - 3500 N (ICM, Barcelona) i Zeiss Supra 55 VP (Universitat de Bergen, Noruega), operant a 15 kV i 10 kV d'energia incident respectivament. En les condicions d'anàlisi amb el microscopi Zeiss, el nombre de comptes per segon que es detecten, per unitat de gruix de la mostra (anomenat "mass thickness" : massa dividida per l'àrea analitzada), és lineal fins arribar a $1,5 \text{ pg}/\mu\text{m}^2$, per tant podem analitzar mostres que arribin fins aquest valor de gruix de mostra en aquestes condicions. Però la menor energia incident fa que el feix no travessi tota l'esfera de làtex de $5 \mu\text{m}$ de diàmetre, i per tant, aquesta no és completament analitzada. La linealitat entre els resultats indica que si es treballa a 15 kV (microscopi Hitachi) es poden analitzar mostres al menys fins $3,1 \text{ pg}/\mu\text{m}^2$ de gruix total. La diferència entre les pendents (Fig. 4.9) es deu a les diferents obertures del diafragma a la columna : a major obertura, més electrons arriben a la mostra, tanmateix la resolució de la imatge és menor.

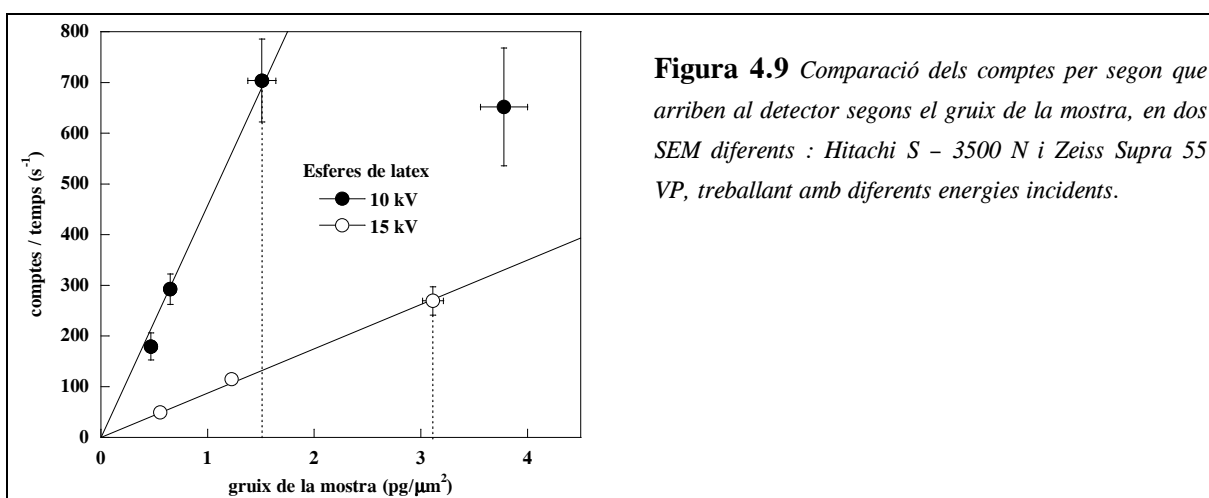


Figura 4.9 Comparació dels comptes per segon que arriben al detector segons el gruix de la mostra, en dos SEM diferents : Hitachi S - 3500 N i Zeiss Supra 55 VP, treballant amb diferents energies incidents.

Un cop obtinguda la constant de calibració del C, les constants de calibració dels altres elements químics poden deduir-se a partir de l'anàlisi de compostos d'estequiometria coneguda i que continguin C, o bé es combinin amb algun compost que en contingui. En aquest treball s'han utilitzat difosfat d'adenosina (ADP, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{P}_2\text{K}$, Sigma, A - 5285), Titriplex III (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, 108418), sulfat de magnesi heptahidratat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck, 105886), nitroprussiat sòdic ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, Merck, 106541) i carbonat de calci (CaCO_3 , Calprec PA). Els compostos químics són diluïts en aigua bidestil·lada i dipositats en microgotetes sobre les reixetes segons Norland *et al.* (1995). Els elements que no es troben entre aquests compostos s'han estimat per interpolació de les constants determinades per els elements de Z més pròxims (Norland *et al.*, 1995). La Taula 4.1 reuneix les constants de calibració calculades i els error associats.

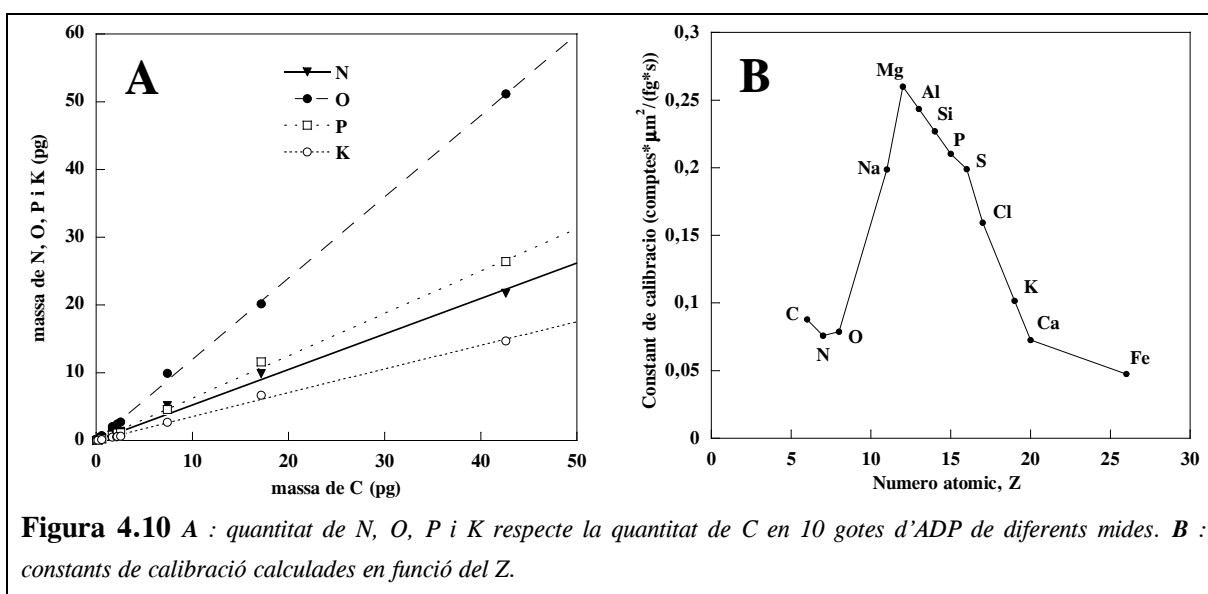
Les proporcions entre els elements han de ser constants en els anàlisis de microgotetes de diferents mides (ADP : Fig. 4.10 A). Si aquesta linealitat desapareix a partir d'una mida determinada es fa evident que apareixen fenòmens d'absorció. La Figura 4.10 B mostra les constants de calibració en funció del Z, tant per les calculades amb patrons com per les interpolades.

El programari per quantificar els espectres de raigs - X obtinguts durant l'anàlisi ha de tenir en compte els encavalcaments de línies d'energia provinents de diversos elements. El cas més crític és l'encavalcament de línies L de K i Ca amb les línies K de C i de N. Els dos programaris utilitzats (QUANTAX 1.6 de BRUKER a Barcelona, i NORAN System SIX de Thermo Scientific a Bergen) no són capaços de resoldre bé aquest encavalcament de pics. Per tant, s'ha calculat una correcció a partir de varis patrons que combinen la presència i absència d'aquests quatre elements : KNO_3 (Merck, CC520663), CaSiO_3 i

Ca₅(PO₄)₃F (Taylor Multielement Standard Block, 202 – 52), ADP (Sigma, A – 5285), i CaCO₃ (Merck, 795566, i Calprec PA).

Taula 4.1 Constants de calibració per diferents elements, determinades a partir de l'anàlisi de compostos químics, i per interpolació. Error : error relatiu a la mitjana.

Element	Compost químic	Constant de calibració	
		Valor [comptes* μm ² /(fg*s)]	Error (%)
C	Esferes de làtex	0,0879	8
N	EDTA	0,0759	11
O	EDTA	0,0788	7
Na	EDTA	0,1988	10
Mg	MgSO ₄ + ADP	0,2599	8
Al	Interpolació	0,2434	
Si	Interpolació	0,2269	
P	ADP	0,2104	8
S	Blau de metilè	0,1989	7
Cl	Blau de metilè	0,1593	9
K	ADP	0,1015	10
Ca	CaCO ₃	0,0726	8
Fe	Nitroprussiat sòdic	0,0476	11



L'anàlisi dels espectres amb QUANTAX 1.6 es fa en dos passos : en primer lloc s'identifiquen els pics característics presents en l'espectre, i a continuació es marquen algunes zones sense pics característics de manera que el programari pugui ajustar una funció matemàtica al fons continu que servirà per eliminar-lo. El programari ofereix al final d'aquest procés el número de comptes de cada element identificat. La correcció s'ha fet tenint en compte les sub-línies L de K i Ca que interfereixen amb la regió de C i de N. Per obtenir els comptes reals de C i N cal analitzar l'espectre de raigs – X dues vegades, la primera amb tots els elements i la segona sense K i Ca, si n'hi ha.

Per obtenir els comptes reals de C i N cal aplicar les següents correccions :

- En presència de K :
 - $C = C_i - (\text{comptes K} * 10,5) / 88,2$
 - $N = N_i - (\text{comptes K} * 1,3) / 88,2$
- En presència de Ca :
 - $C = C_i - (\text{comptes Ca} * 4,2) / 91,3$
 - $N = N_i - (\text{comptes Ca} * 3,6) / 90,9$

on C i N són els comptes reals de C i N; K i Ca són els comptes d'aquest elements resultants de processar l'espectre amb tots els elements; N_i i C_i són els comptes de N i C resultants de processar els espectres sense K ni Ca. En el cas en que tots dos elements estiguin presents a la mostra, cal restar de N_i i C_i les dues correccions calculades. Aquestes correccions s'han comunicat al personal tècnic de BRUKER SA per que les puguin revisar i modificar el programa de processament dels espectres (QUANTAX 1.6) en les condicions d'anàlisi que hem utilitzat.

Per determinar la **precisió dels anàlisis** s'ha calculat el coeficient de variació entre la massa de C calculada a partir dels anàlisis, usant el coeficient de calibració calculat per a les esferes de làtex, i el valor teòric calculat a partir del volum i la densitat de les esferes. Els resultats obtinguts són similars : la precisió disminueix en augmentar la quantitat de C en les esferes :

- 5 µm de diàmetre (aprox. 65 pg de C) : 10 % (n = 15)
- 2 µm de diàmetre (aprox. 4 pg de C) : 6 % (n = 18)
- 1 µm de diàmetre (aprox. 0,5 pg de C) : 4 % (n = 10)

El **límit de detecció** de l'anàlisi depèn de la quantitat de comptes que conformen el pic de cada element, del gruix de la capa de formvar que suporta les cèl·lules i de la relació element / volum de la mostra. Norland *et al.* (1995) han quantificat aquest límit en aproximadament 1 fg de C, utilitzant un STEM a 80 kV d'energia incident. El programa que processa els espectres de raigs - X (QUANTAX 1.6) informa que un element no és detectable quan l'alçada del pic de l'element d'interès és menor que 3 cops la desviació estàndard de la zona de radiació contínua adjacent al pic. Normalment s'assumeix que el límit de detecció en microanàlisi de raigs - X utilitzant EDS és de 1000 fg/ng (0,1 % en pes) (Schott, 2003).

Norland *et al.* (1995) detecten un increment en el nombre de comptes de C en anàlisis repetits a la mateixa mostra, i ho atribueixen a la deposició de C des del microscopi, tot i que com a resultat no hi ha canvis significatius en la mesura de cap dels elements. En el nostre estudi, en anàlisis repetits (dues vegades) en la mateixa cèl·lula i diferents dies, no hem pogut veure cap tendència en l'augment en la concentració de cap element.

La variació biològica en les cèl·lules que estudiarem serà una part molt important de la variabilitat intraespecífica, com ja s'ha vist en cèl·lules que pertanyen a un mateix cultiu (Roomans, 1999; Ro *et al.*, 1999). Ro *et al.* (1999) van estudiar la validesa d'un cultiu d'algues (IAEA - 413) com a material de referència, utilitzant SEM - EDS, i van concloure que la quantitat de cèl·lules a analitzar per assegurar un 5

% de desviació estàndard creixia exponencialment conforme la concentració de l'element decreixia. Per a concentracions del 10 % de la massa total, es necessiten entre 10 i 100 anàlisis de cèl·lules de la mateixa espècie, mentre que per a concentracions menors de l'1 % de la massa total, el nombre de cèl·lules a analitzar és superior a 1000. Respecte aquest estudi cal afegir que amb el temps de mesura escollit, que va ser de 20 s ("live time"), i utilitzant 20 kV d'energia incident, és probable que el nombre de comptes fos massa baix. Probablement aquest resultat milloraria, és a dir, el nombre de cèl·lules a analitzar disminuiria, amb energies incidents més elevades i, sobre tot, més temps d'anàlisi.

4.5 Comparació entre microanàlisi de raigs – X amb SEM – EDS i STEM – EDS

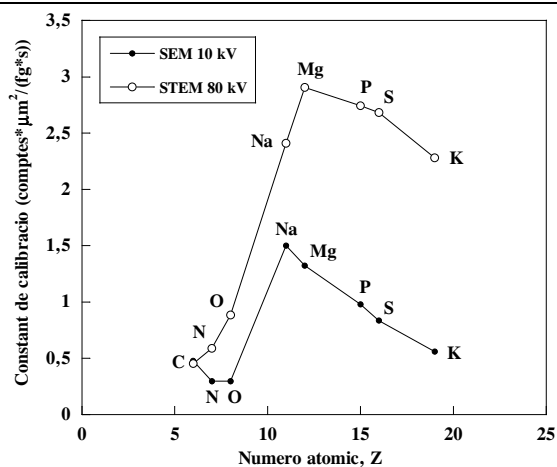
Amb l'objectiu de comparar els resultats d'analitzar cèl·lules de plàncton amb microscopis de transmissió i de rastreig, s'ha dut a terme una intercalibració al Laboratori de Microscòpia Electrònica de la Universitat de Bergen. Aquest tipus de comparació s'ha realitzat almenys una vegada, per Roomans (1999), sense incloure els elements lleugers. Per a l'anàlisi amb SEM – EDS, Roomans (1999) va fer servir un suport usual per a SEM, amb la mostra dipositada en filtres de nitrat de cel·lulosa, mentre que per a STEM les mostres es van col·locar en reixetes de titani. En aquest estudi, s'han preparat cèl·lules procedents de cultius, segons la metodologia descrita a Norland *et al.* (1995). Les cèl·lules són de diferents mides : *Synechococcus* sp. i *Micromonas* sp. (entre 0,6 i 1 µm de diàmetre), *Chlorella* sp. i *Chlamydomonas* sp. (de 8 i 12 µm respectivament de diàmetre màxim). El volum de les cèl·lules s'ha hagut de corregir ja que durant el temps d'assecat les cèl·lules van encongir. Les cèl·lules petites (*Synechococcus* i *Micromonas*) no encongeixen més d'un 20% (M. Heldal, comunicació personal). La correcció en *Chlamydomonas* i *Chlorella* s'ha fet mesurant, en el microscopi electrònic, l'espai buit entre la cèl·lula i el medi de cultiu que les rodeja, i com a mitjana l'encongiment ha resultat menor del 30 % (27 ± 6 %).

Els anàlisis s'han fet amb un microscopi de transmissió (STEM) Philips CM200, operant a una intensitat del feix d'electrons incident de 80 kV, i amb un detector EDS de la casa comercial Thermo Electron. Els espectres resultants s'han tractat amb un programa informàtic, creat pel Dr. S. Norland, que és el que el grup del Departament de Microbiologia de la Universitat de Bergen usualment fa servir amb anàlisis de bacteris marins. Els anàlisis en SEM s'han fet en un microscopi Zeiss Supra 55 VP, funcionant a 10 kV d'energia incident, i amb un detector EDS també de Thermo Electron. El suport utilitzat per l'anàlisi en SEM és similar al de la Figura 4.6 D. Per a la quantificació s'han utilitzat esferes de làtex de diferents mides (Agar Scientific, Stansted, Anglaterra), ADP (Sigma, A – 5285), i ADP barrejat amb sulfat de magnesi (Merck, 105886), seguint el procediment descrit en aquest mateix capítol. La Figura 4.11 mostra la comparació de les constants de calibració resultants per ambdós microscopis electrònics utilitzats en aquest estudi. La diferència en els valors el determinen les característiques instrumentals : l'energia dels electrons incidents, la obertura del diafragma, i les característiques del detector.

Per a comparar els resultats de dues metodologies o instruments analítics, normalment es comprova si la recta de regressió entre les mostres analitzades de diferents maneres es desvia o no de la línia 1 : 1. Per això cal analitzar exactament la mateixa mostra amb les dues metodologies. En el nostre estudi no hem analitzat exactament la mateixa cèl·lula en ambdós microscopis, sinó que s'han analitzat cèl·lules a l'atzar. Com que la quantitat de material que contenen les cèl·lules és directament proporcional a la seva grandària, compararem la relació entre l'element i el volum cel·lular resultant d'analitzar cèl·lules en cada un dels microscopis. La comparació s'ha fet amb una ANOVA paramètrica, i els resultats indiquen que no hi ha diferències estadísticament significatives en cap dels elements estudiats amb SEM i STEM (Taula 4.2). De la mateixa

manera que Roomans (1999), veiem que els errors associats a l'anàlisi amb STEM i amb SEM són del mateix ordre de magnitud.

Figura 4.11 Constants de calibració versus el número atòmic dels elements C, N, O, Na, Mg, P, S i K, en els microscopis electrònics Philips CM200 (STEM) i Zeiss Supra 55 VP (SEM) del Laboratori de Microscòpia Electrònica de la Universitat de Bergen. La intensitat del feix d'electrons incident és de 80 kV en l'STEM, i de 10 kV per al SEM.



Taula 4.2 Comparació, amb una ANOVA paramètrica, dels anàlisis de cèl·lules del plàncton fets amb microscopis electrònics de rastreig (SEM) i de transmissió - rastreig (STEM). Quantitat de cèl·lules = 107; graus de llibertat del model = 1; graus de llibertat dels residuals = 105; SS = suma de quadrats. F = F de Fisher; p = probabilitat.

Log element / log V	SS Model	SS Residuals	F	p
C	17,04	1056,85	1,69	0,196
N	64,74	5875,07	1,16	0,285
O	118,25	7897,33	1,57	0,213
Na	204,13	18621,37	1,15	0,286
Mg	290,55	45992,58	0,66	0,417
P	215,78	33211,08	0,68	0,411
S	188,75	36942,24	0,54	0,466
K	170,77	52494,47	0,34	0,560

La Figura 4.12 mostra el resultat, en forma gràfica, d'aquesta comparació, en la que a més s'ha afegit un tercer anàlisi de les cèl·lules de mida més gran (*Chlorella* i *Chlamydomonas*) fet a l'Institut de Ciències del Mar, utilitzant un SEM (HITACHI S-3500 N) amb 15 kV d'energia incident. Així podrem comparar les condicions utilitzades en posteriors anàlisis a Barcelona (Cap. 5) amb els resultats obtinguts al Laboratori de Microscòpia Electrònica de la Universitat de Bergen.

En el mateix moment de preparar les mostres en reixetes per a l'anàlisi amb els microscopis electrònics, també es van agafar mostres per l'anàlisi elemental de C i N. El procediment consisteix en filtrar 1 ó 2 ml del cultiu en filtres GF/F precombustionats, per eliminar possible contaminació de carboni. Els filtres es congelen immediatament en nitrogen líquid en criovials i es conserven congelats fins el moment de l'anàlisi, en un analitzador EA 1108 CHNS-O de Carlo Erba Instruments, als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. L'error associat a aquests anàlisis és del 2 %. A l'Institut de Ciències del Mar, i prèviament a l'anàlisi, els criovials son descongelats i exposats a un ambient amb vapors d'àcid clorhídric. En aquestes condicions s'obté una bona mesura del C orgànic, però part del N orgànic pot desaparèixer amb els vapors de clorhídric. Posteriorment els filtres s'assequen en una estufa i s'afegeix òxid de vanadi prèviament a ser analitzats amb l'analitzador elemental. Els valors de C / N que obtenim amb aquests anàlisis ens serviran de referència per comparar-los amb els valors que obtindrem mitjançant microanàlisi (Figura 4.13).

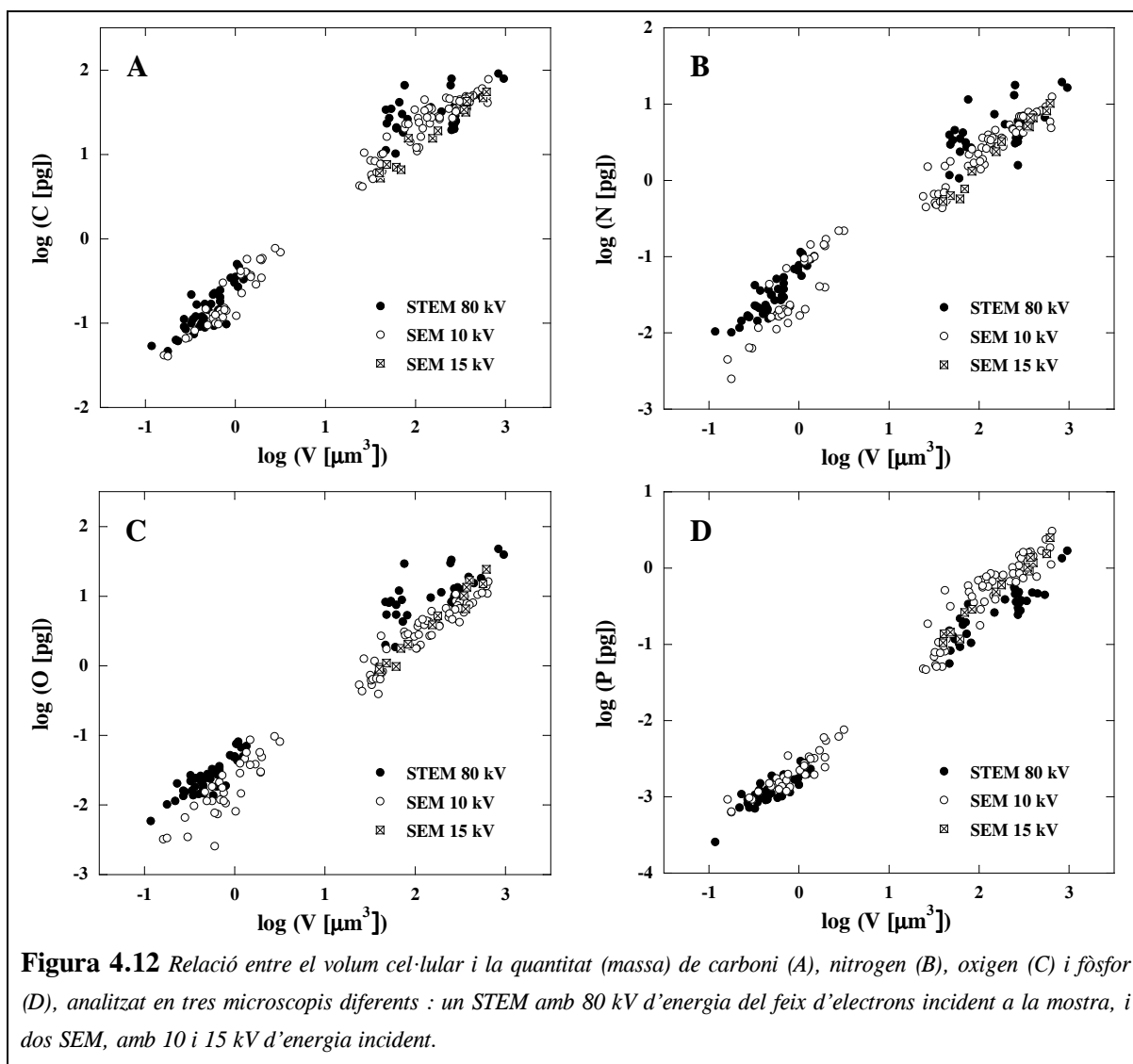


Figura 4.12 Relació entre el volum cel·lular i la quantitat (massa) de carboni (A), nitrogen (B), oxigen (C) i fòsfor (D), analitzat en tres microscopis diferents : un STEM amb 80 kV d'energia del feix d'electrons incident a la mostra, i dos SEM, amb 10 i 15 kV d'energia incident.

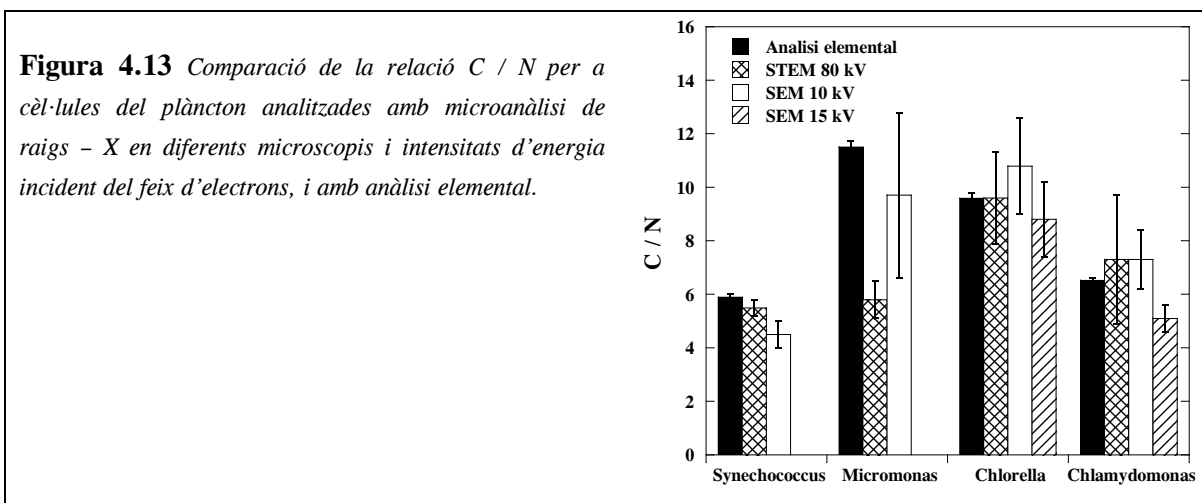
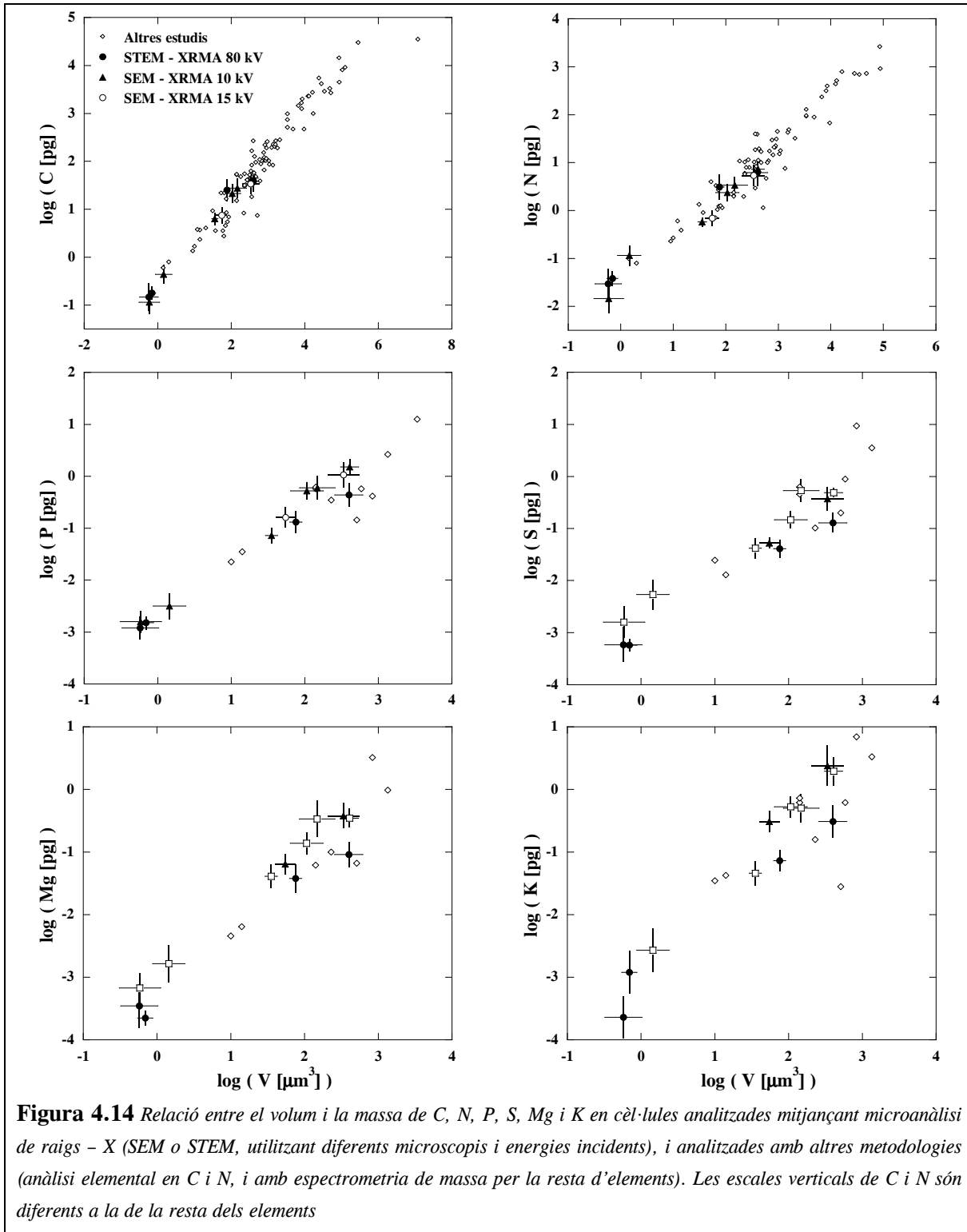


Figura 4.13 Comparació de la relació C / N per a cèl·lules del plàncton analitzades amb microanàlisi de raigs - X en diferents microscopis i intensitats d'energia incident del feix d'electrons, i amb anàlisi elemental.

La relació entre la quantitat de C (i N) i el volum cel·lular obtinguda amb microanàlisi de raigs - X en cèl·lules individuals procedents de cultius, és comparable amb la obtinguda en altres estudis, on s'ha calculat aquesta relació mitjançant anàlisi elemental (Fig. 4.14) (Mullin *et al.*, 1966; Verity *et al.*, 1992; Montagnes *et al.*, 1994; Menden - Deuer i Lessard, 2000; Ho *et al.*, 2003). Tenint en compte que la quantitat de carboni per unitat de volum és inferior en diatomees (Bacillariophyceae) que en altres organismes del

plàncton (Strathmann, 1967), no s'han utilitzat dades d'aquest grup del plàncton a l'hora de comparar els resultats publicats amb les dades d'aquest estudi. Altres grups que sí que estan representats a la Figura 4.14 són Prymnesiophyceae, Prasinophyceae, Dinophyceae, Chlorophyceae, Cryptophyceae, Cyanophyceae i Raphidophyceae. Les relacions entre la quantitat de P, S, Mg i K i el volum cel·lular obtinguts mitjançant microanàlisi de raigs - X també són comparables amb les dades proporcionades per Ho *et al.* (2003) obtingudes amb espectrometria de massa (HR - ICPMS).



4.6 Conclusions i resum del capítol

El microanàlisi de raigs - X és una metodologia útil per a determinar simultàniament la presència i quantitat dels elements més abundants (excepte l'H) que conformen les cèl·lules de fitoplàncton : C, N, O, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K i Ca. Aquest tipus d'anàlisi permet analitzar la composició de cèl·lules individuals ("single - cell") tan provinents de cultius com del medi natural, permetent per tant analitzar varies espècies en una mostra d'aigua de mar. Els anàlisis realitzats amb microanàlisi de raigs - X també eviten els problemes d'altres metodologies, com són la presència de detritus en la mostra (Banse, 1974) que interfereixen amb el material d'interès.

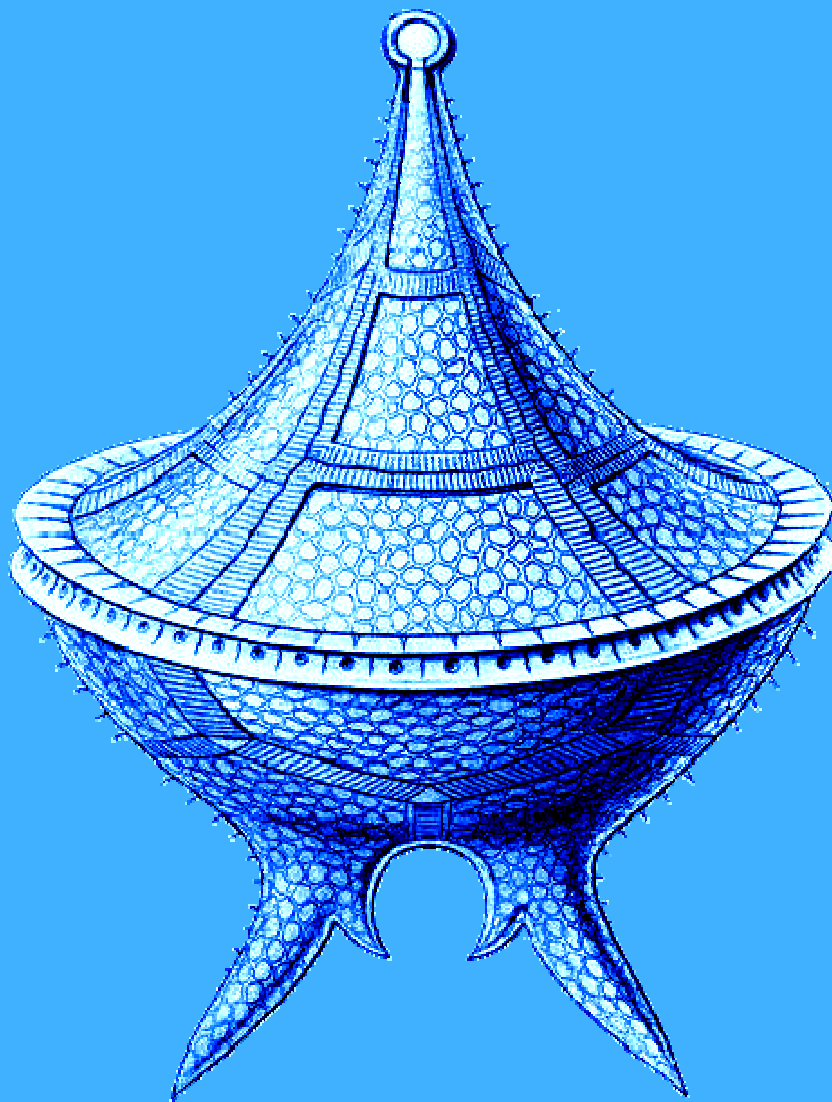
Un dels principals problemes que ens trobem en la preparació de mostres provinents d'aigua de mar consisteix en retirar l'excés de sal de les mostres. Els procediments emprats per a preparar mostres de bacterioplàncton marí (Norland *et al.*, 1995) no inclouen cap procés de rentat probablement degut a que les similars proporcions dels cristalls més petits i dels bacteris no causen interferències en l'anàlisi de les cèl·lules. En el cas de mostres de mida més gran sí que podem veure com els cristalls de sal afecten a l'anàlisi, contaminant la mostra i creant càrregues. Les càrregues poden aparèixer per rehidratació durant la manipulació de la reixeta ja que la sal és molt higroscòpica, o per que la mostra no contacta prou amb el formvar permetent que els electrons s'acumulin a la mostra. Els cristalls de sal contaminen la mostra, no només amb Na i Cl, sinó també amb altres elements, com el Mg, mesurats en alguns, encara que pocs, cristalls solts en la mostra. Ja que és evident la necessitat de rentar la mostra per a dessalar-la, és molt important que (1) el procés es dugui a terme el més ràpidament possible, (2) l'aigua de rentat tingui un pH similar al del medi natural per evitar la corrosió de les estructures de extracel·lulars, i (3) el procés es faci a baixa temperatura : l'aigua de rentat hauria d'estar pràcticament congelada i la centrifugació s'hauria de realitzar a temperatura molt baixa, d'aquesta manera s'alentiran tots els processos enzimàtics que es duen a terme mentre les cèl·lules encara estan hidratades. Els elements la concentració intracel·lular dels quals és més susceptible de variar durant la preparació de la mostra, són els que les cèl·lules utilitzen com a ions mòbils : K, Na, Cl, Mg i Ca.

El microanàlisi es pot dur a terme tant en microscopis TEM com en SEM. Els estudis portats a terme fins a l'actualitat amb SEM - EDS utilitzen un tipus de suport que no és vàlid per analitzar elements lleugers. Els suports rígids amb els que hem experimentat mostren una sèrie d'inconvenients que fan desistir del seu ús. Les millors condicions per a l'estudi de material poc gruixut són els anàlisis de capa fina que es duen a terme amb STEM i que es poden imitar en el SEM gràcies a l'adaptació d'un suport que permet elevar les reixetes on es col·loca la mostra, tal com s'utilitzen en STEM.

Dels resultats de l'ANOVA (Taula 4.2) i de les gràfiques de la Figura 4.12, veiem que els resultats obtinguts en analitzar cèl·lules de plàncton amb els dos tipus de microscopis (SEM i STEM) són equivalents. En calcular relacions entre elements (C / N), els resultats ja mostren una tendència a diferenciar-se (Fig. 4.13), independentment de la mida de l'organisme, ja que el càlcul del quocient comporta un augment de la dispersió dels resultats. La comparació amb els anàlisis elementals (Fig. 4.13) i amb els resultats presentats per altres autors (Fig. 4.14 i Taula 4.3) mostra que els valors obtinguts, són comparables amb els publicats emprant diferents metodologies.

Algunes mesures de control de qualitat dels anàlisis que són molt importants de dur a terme en microanàlisi són : (1) comprovar que el sistema d'anàlisi d'imatge està ben calibrat, i (2) comprovar l'energia del feix d'electrons és la mateixa en cada sessió i que és estable durant cada sessió d'anàlisi. Si no es disposa d'una sonda per mesurar l'energia del feix d'electrons que arriba a la mostra, es poden fer servir estàndards

(per exemple esferes de làtex), mesurant-les varies vegades en cada sessió i comprovant si els espectres resultants són equivalents.



Capítol 5.

Quotes elementals i concentracions
cel·lulars d'elements essencials en el
fitoplàncton de la Mar Catalana,
obtingudes mitjançant microanàlisi de
raigs - X

Capítol 5. Quotes elementals i concentracions cel·lulars d'elements essencials en el fitoplàncton de la Mar Catalana, obtingudes mitjançant microanàlisi de raigs – X

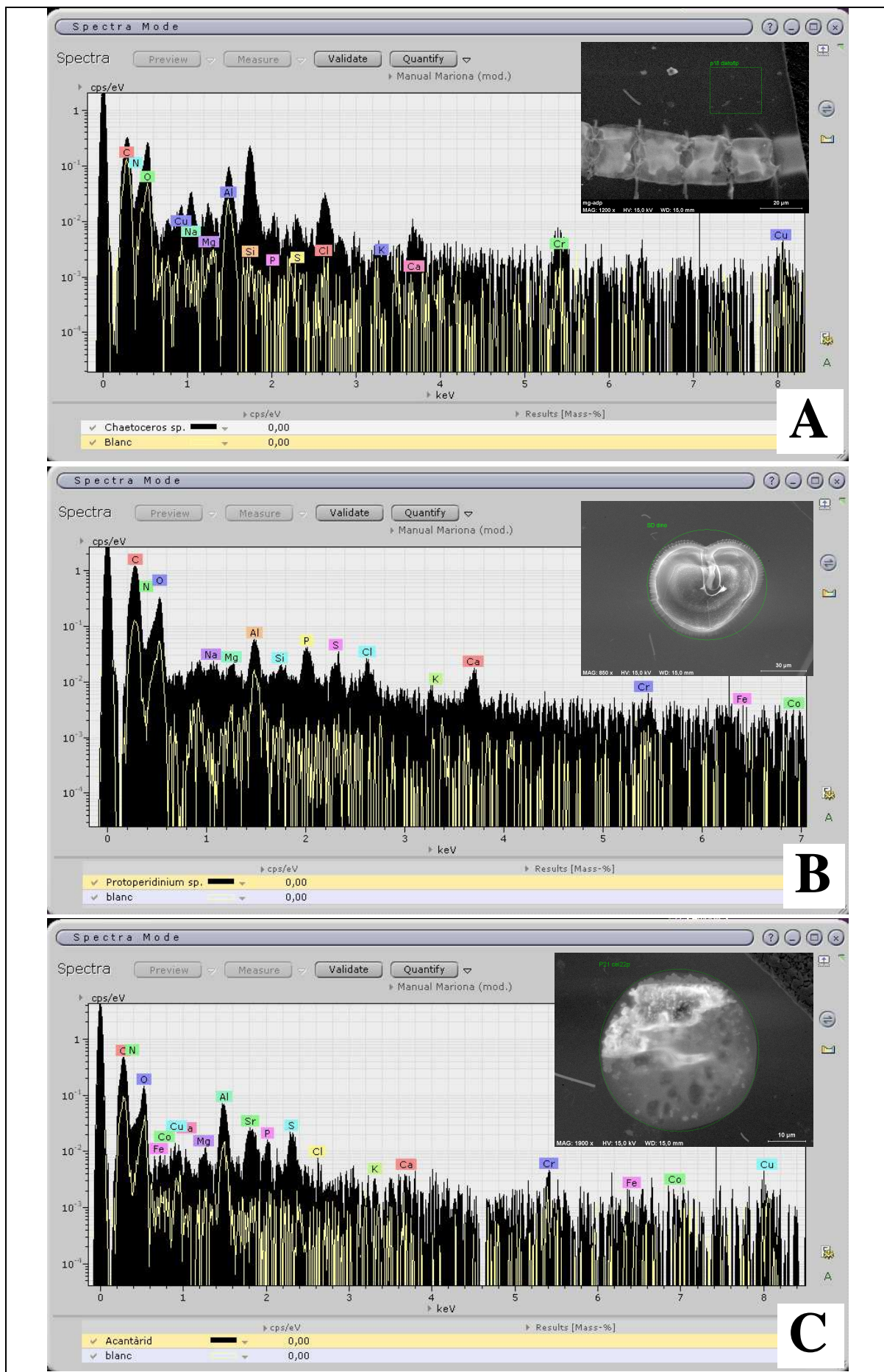
5.1 Procedència de les mostres i característiques dels anàlisis

Les mostres de plàncton utilitzades per a fer aquest estudi provenen de tres localitzacions de la costa Catalana : Arenys de Mar, Blanes i Barcelona. La mostra procedent d'Arenys (març 2006) es va recollir en el marc del projecte SEED (Life cycle transformations among HAB species, and the environmental and physiological factors that regulate them, GOCE-CT-2005-003875). Les cèl·lules provinents de Blanes pertanyen a un dels mostrejors mensuals realitzats a l'Observatori Microbià de la Badia de Blanes (Organización, difusión y mantenimiento del Observatorio Microbiano de la Bahía de Blanes, OMIBla, CGL2005-25088-E, MEC, més informació a Unrein *et al.*, 2007; Alonso – Sáez *et al.*, en revisió). Les cèl·lules provinents de les aigües davant de Barcelona s'han recollit en dos dels mostrejors mensuals del projecte PUDEM (Morfofodinàmica de playas urbanizadas : integración de datos experimentales y modelos teóricos, REN2003-06637-C02, MEC), a l'estació 2.4 (Cap. 1, Fig. 1.9). Les característiques físico – químiques dels diferents punts de mostreig es troben a la Taula 5.1.

Taula 5.1 Característiques físico – químiques de les localitzacions de mostreig de cèl·lules planctòniques per a l'estudi de la composició elemental. Entre parèntesi : mitjana \pm desviació estàndard dels valors del mes de maig entre el 2001 i el 2005 (7 mesures).

	Barcelona (PUDEM 18)	Port d'Arenys de Mar	Badia de Blanes	Barcelona (PUDEM 21)
Dia	26 gener 2006	9 març 2006	16 maig 2006	25 maig 2006
Posició	41°53'N, 2°14'E	41°34'N, 2°32'E	41°40'N, 2°48'E	41°53'N, 2°14'E
Fons	40 m	2 m	20 – 24 m	40 m
Profunditat de mostreig	superfície	superfície	0,5 m	superfície
Distància de la costa	2500 m	dins del port	800 m	2500 m
Temperatura (°C)	12,6	12,3	18,4 (16,8 \pm 0,5)	19,0
Salinitat	38,3	38,9	37,8 (37,4 \pm 0,5)	37,8
Densitat (σ-T, Kg/m³)	29,0	29,6	27,3 (27,4 \pm 0,5)	27,2
Clorofil·la a (μg/l)	0,75	0,65	2,45 (0,79 \pm 0,31)	0,27
Fosfat (μM)	0,09	0,09	0,10 (0,18 \pm 0,02)	0,07
Nitrat (μM)	3,02	4,92	0,54 (1,03 \pm 1,22)	0,12
Nitrit (μM)	1,19	0,08	0,14 (0,15 \pm 0,09)	0,05
Amoni (μM)	0,89	0,10	1,05 (0,66 \pm 0,39)	0,07
Silicat (μM)	1,81	3,07	0,13 (2,24 \pm 1,69)	0,22

En aquest treball s'inclouen anàlisis de dos abundants grups del fitoplàncton : diatomees i dinoflagel·lades (Fig. 5.1 A i B), fàcilment identificables, al menys fins al nivell de gènere, en el microscopi electrònic amb la metodologia emprada.



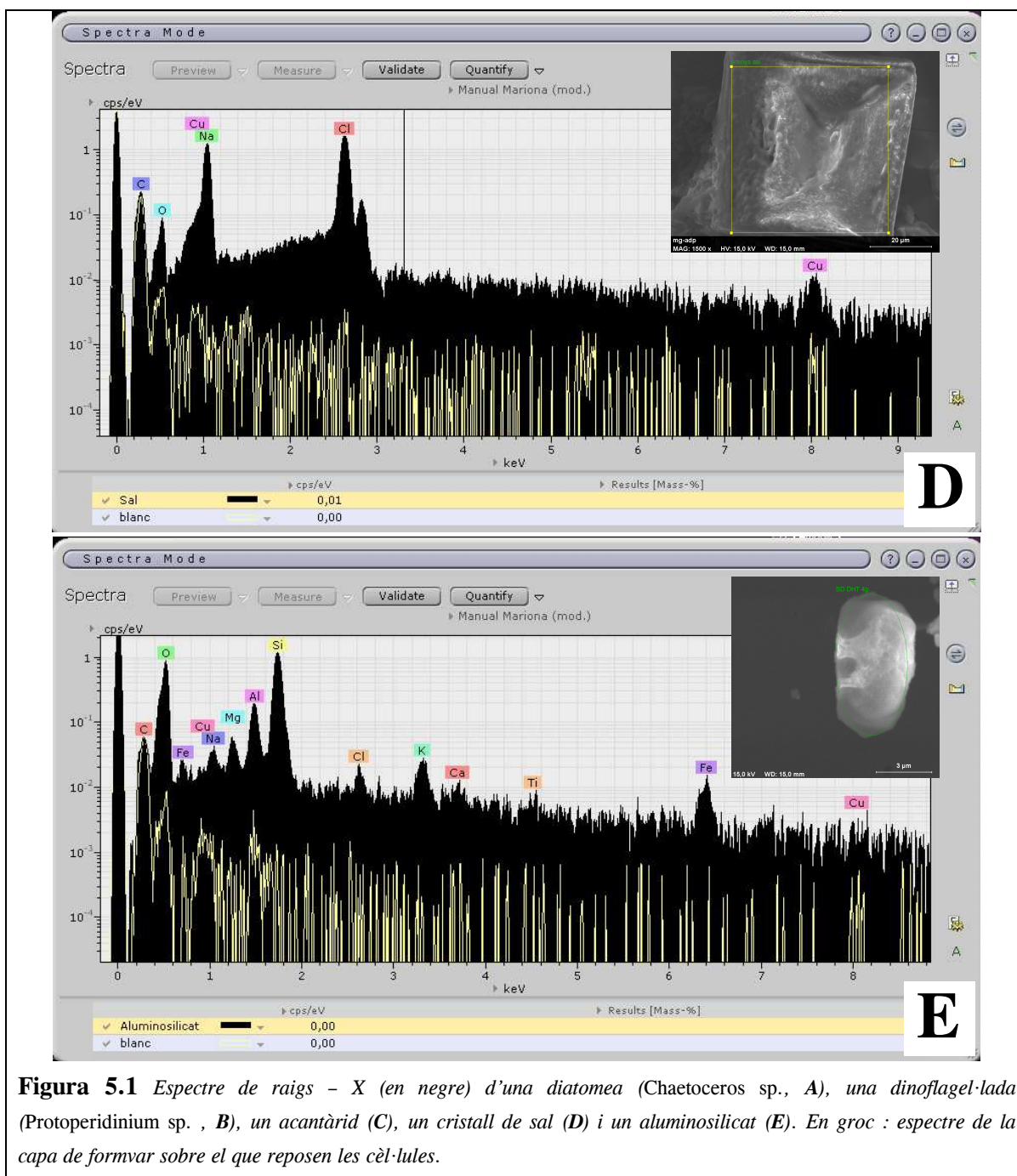


Figura 5.1 Espectre de raigs - X (en negre) d'una diatomea (*Chaetoceros* sp., A), una dinoflagel·lada (*Protoperidinium* sp., B), un acantàrid (C), un cristall de sal (D) i un aluminosilicat (E). En groc : espectre de la capa de formvar sobre el que reposen les cèl·lules.

A part d'una diatomea i d'una dinoflagel·lada, la Figura 5.1 també inclou l'espectre d'un acantàrid encistat (Fig. 5.1 C), amb un pic característic d'estronci (Sr), element amb el que construeixen l'estructura externa, juntament amb el S. La Figura 5.1 D correspon a un cristall de sal de grans dimensions, on es poden identificar els pics de Na i Cl. La Figura 5.1 E correspon a un aluminosilicat provinent del Sàhara, en forma de deposició seca, compost principalment per Al, Si i O, així com Mg, K, Ca i Fe.

La mostra presa a dins del port d'Arenys de Mar correspon al començament d'una proliferació algal massiva d'*Alexandrium minutum* (dinoflagel·lada). En el moment de prendre la mostra la població també contenia altes densitats d'*Scropsiella* sp. i *Dinophysis* sp. (dinoflagel·lades), com s'havia trobat en anteriors proliferacions (van Lenning *et al.*, 2007). També es va analitzar una diatomea bentònica que no s'ha pogut identificar. El punt de mostreig, amb 600 cèl·lules per litre, no correspon al punt on es trobava la màxima concentració de cèl·lules de la proliferació en el mateix dia (fins a 80000 cèl·lules / l).

La Badia de Blanes, localitzada davant de la ciutat de Blanes, limita pel nord amb el canyó submarí de Blanes i amb la desembocadura del riu Tordera al sud (més informació a Vaqué *et al.*, 1997). Es considera que aquesta badia és heterotròfica i oligotròfica (Satta *et al.*, 1996, Duarte *et al.*, 2004), la producció de la qual es troba limitada per la disponibilitat de P (Lucea *et al.*, 2005; Pinhassi *et al.*, 2006). La Badia de Blanes rep nutrients des del riu Tordera de forma episòdica i per escorrentia des de la mateixa ciutat de Blanes i voltants (Guadayol, 2007). Aquesta ciutat pot créixer fins a 5 vegades durant els mesos d'estiu, incrementant de manera important la fertilització de la Badia (Duarte *et al.*, 1999).

A la Badia de Blanes la concentració de clorofil·la *a* i la temperatura de l'aigua en el moment del mostreig són inusualment elevades en comparació amb dades pertanyents al mateix mes en anys anteriors (Taula 5.1). Aquests elevats valors de clorofil·la *a* (més del doble de la mitjana dels últims 5 anys en el cas de la clorofil·la *a*) són més propis d'hivern a la mateixa zona (novembre a març) i poden estar associats a una descàrrega des del Tordera (Guadayol, 2007). Les dinoflagel·lades mostrejades a Blanes corresponen als gèneres *Protoperidinium*, *Ceratium*, *Prorocentrum* i *Dinophysis*, i les diatomees als gèneres *Chaetoceros*, *Rhizosolenia* i *Pseudo-nitzschia*.

En el mostreig de maig (PUDEM 21) la baixa S indica que l'estació pot estar afectada per aigües d'origen continental. Les concentracions de nutrients (nitrat, nitrit, amoni i silicat) són més elevades al gener (hivern) que al maig (primavera), tal com és usual a la Mar Catalana (Cap. 2). Els gèneres de dinoflagel·lades analitzades en aquesta estació de mostreig són: *Dinophysis*, *Prorocentrum* i *Protoperidinium* (maig). Les diatomees analitzades pertanyen als gèneres: *Thalassiosira* i *Pleurosigma* (gener), *Chaetoceros* (ambdós mesos) i una diatomea probablement del gènere *Pseudo-nitzschia* (maig).

A l'hora de treballar les dades, s'han agrupat els individus del mateix gènere de cada estació de mostreig. Les cèl·lules es van preparar segons el protocol descrit al Capítol 4. Com a resultat de l'assecat, algunes cèl·lules de dinoflagel·lades, especialment dels gèneres *Alexandrium*, *Scropsiella*, *Protoperidinium* i *Chaetoceros* (diatomea), van deformar-se lleugerament. En general, no es van observar gaires canvis morfològics (deformacions) resultants del procés d'assecat (Fig. 5.1).

El volum cel·lular ha estat calculat seguint els models proposats per Sun i Liu (2003). El gruix s'ha assumit com la meitat de l'amplada en *Scropsiella* sp., *Alexandrium minutum*, *Dinophysis* sp., *Prorocentrum* sp., *Chaetoceros* sp. i en una diatomea pennada no identificada; i com una tercera part de l'amplada en *Pseudo-nitzschia* sp., *Pleurosigma* sp., *Thalassiosira* sp. i una diatomea cèntrica no identificada.

Les diatomees amb una quantitat de C inferior a la massa de C del blanc o inferior al límit de detecció (0,1 % en pes) es consideren "buides" i no s'han tingut en compte en els anàlisis estadístics posteriors.

5.2 Quotes elementals i concentracions d'elements essencials en relació amb el volum cel·lular

S'entén per "quota" la quantitat d'una substància química en un organisme individual. Conèixer una quota cel·lular d'alguns elements és útil per poder saber el requeriment que en té una espècie determinada i relacionar-ho, per exemple, amb limitacions en el creixement (Droop, 1973). Però el concepte de quota no és tan útil quan es volen relacionar diferents organismes en nivells més amplis, com en estudis de balanços de massa i estequiometria, en comunitats o ecosistemes (Sterner i Elser, 2002). Puig que les variacions del volum cel·lular entre els individus d'una mateixa espècie poden ser relativament grans, els rangs de variació de les

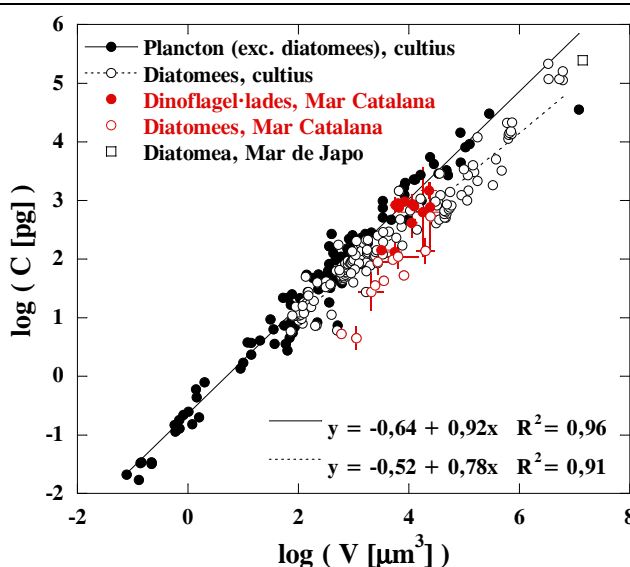
quotes cel·lulars també ho seran. Per tant, és més útil normalitzar les quantitats per unitat de volum (Taules 5.2 i 5.3), permetent també comparar entre espècies de diferents mides.

Els principals elements que componen la matèria orgànica són : C, H, O, N, S, P, K, Na, Ca, Mg i Cl. Excepte el N i el P, la resta es troben entre els elements més abundants en aigua de mar (Reynolds, 1997; Riebsell i Wolf – Gladrow, 2002). Altres elements que també en formen part, tot i que en molt baixa quantitat (elements traça) són Sr, Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Cd i Mo. D'aquests elements traça només s'ha detectat Fe, tan sols en el 30 % de les cèl·lules analitzades. La resta d'elements es troba present en més del 90 % de les cèl·lules analitzades, excepte K i Ca, que apareixen en el 74 i 78 % de les cèl·lules. Aquests elements també són els que presenten major nombre d'anàlisis per sota del límit de detecció.

La concentració de C per unitat de volum es troba entre 28 i 147 fg/ μm^3 en dinoflagel·lades (63,8 de mitjana, Taula 5.2); i entre 4 i 39 fg/ μm^3 en diatomees (25,1 de mitjana, Taula 5.3). Els valors corresponents a les dinoflagel·lades són similars als calculats per a bacteris provinents del medi natural (Heldal *et al.*, 1996a : 32 a 160 fg/ μm^3), i els valors de les diatomees són del mateix ordre de magnitud que els calculats per Brzezinski (1985) i Moal *et al.* (1987), en aquest grup del fitoplàncton.

La massa de C per unitat de volum mitjana per cada gènere analitzat és comparable amb els treballs d'altres investigadors (Fig. 5.2) en cèl·lules cultivades, així com també ho és la massa calculada per altres elements (Fig. 5.3). Els treballs bibliogràfics utilitzats en les Figures 5.2 i 5.3, que contenen dades de quotes cel·lulars de C, i a vegades N, són : Cushing i Nicholson (1958), Parsons *et al.* (1961), Mullin *et al.* (1966), Strathmann (1967), Blasco *et al.* (1982), Brzezinski (1985); Moal *et al.* (1987); Goldman *et al.* (1992), Verity *et al.* (1992), Montagnes *et al.* (1994), Menden – Deuer i Lessard (2000), Tada *et al.* (2000) (mostra agafada del mar), Heldal *et al.* (2003) i Ho *et al.* (2003). Aquest últim treball també conté les quotes cel·lulars per la resta d'elements (excepte Si) en diferents grups del plàncton, analitzats mitjançant espectrometria de massa. El treball de Goldman *et al.* (1992) també conté les quotes cel·lulars de P i Si de tres diatomees. Excepte el treball de Heldal *et al.* (2003) que utilitzen microanàlisi de raigs – X, les dades bibliogràfiques de C i de N provenen de cultius analitzats per oxidació humida i per combustió seca (amb analitzadors CH i CHN).

Figura 5.2 Relació entre el volum cel·lular i la quantitat de carboni en cèl·lules del plàncton. Es diferencien les diatomees (cercles oberts : Bacillariophyceae) respecte altres grups del plàncton estudiats (cercles plens : Prymnesiophyceae, Prasinophyceae, Dinophyceae, Chlorophyceae, Cryptophyceae, Cyanophyceae i Raphidophyceae). Les dades en negre pertanyen a anàlisis de cèl·lules cultivades (excepte una diatomea provinent del Mar Seto, mar interior de Japó), i les vermelles corresponen a les cèl·lules provinents de la Mar Catalana (aquest treball). Les línies de regressió inclouen totes les dades obtingudes amb cultius (dades en negre).



Taula 5.2 Concentració cel·lular per unitat de volum ($fg/\mu m^3$, mitjana \pm desviació estàndard) de C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe i pes sec (massa total, en $pg/\mu m^3$) en dinoflagel·lades analitzades amb microanàlisi de raigs - X. V: volum cel·lular (en μm^3); n: nombre de dades. n.d.: no detectable. Codi: model de Sun i Liu (2003) utilitzat per calcular el biovolum.

Espècie / gènere	n	C	N	O	Na	Mg	P	S	Codi
<i>Alexandrium minutum</i> (Arenys, març)	16	52,78 \pm 32,17	11,26 \pm 4,35	41,31 \pm 15,85	9,00 \pm 4,05	2,74 \pm 1,09	2,49 \pm 0,95	4,95 \pm 1,28	
<i>Scrispsiella</i> sp. (Arenys, març)	4	28,15 \pm 16,30	8,24 \pm 1,99	26,08 \pm 10,30	8,96 \pm 4,12	2,21 \pm 0,89	1,49 \pm 0,38	3,73 \pm 0,77	
<i>Dinophysis</i> sp. (Arenys, març)	26	44,59 \pm 27,76	9,15 \pm 2,70	39,95 \pm 9,79	7,33 \pm 3,69	1,71 \pm 0,55	1,20 \pm 0,33	2,35 \pm 0,63	
<i>Dinophysis</i> sp. (Blanes, maig)	2	41,05 \pm 30,42	6,49 \pm 1,57	29,14 \pm 8,82	3,87 \pm 2,63	0,89 \pm 0,48	0,68 \pm 0,29	1,25 \pm 0,90	
<i>Dinophysis</i> sp. (BCN, maig)	14	147,30 \pm 28,11	13,23 \pm 2,38	57,11 \pm 14,62	0,91 \pm 0,32	0,82 \pm 0,36	1,32 \pm 0,47	1,64 \pm 0,38	
<i>Ceratium furca</i> (Blanes, maig)	11	74,58 \pm 32,27	14,68 \pm 5,23	57,93 \pm 21,65	10,54 \pm 6,20	2,36 \pm 1,32	0,98 \pm 0,68	2,18 \pm 1,48	
<i>Ceratium fusus</i> (BCN, maig)	1	62,25	11,34	28,61	2,12	1,91	0,69	1,28	
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, gener)	2	140,13 \pm 28,00	10,39 \pm 3,68	29,09 \pm 1,70	1,24 \pm 0,27	0,90 \pm 0,23	1,66 \pm 1,44	1,26 \pm 0,60	
<i>Protoperdinium</i> sp. (Blanes, maig)	70	49,20 \pm 19,68	8,12 \pm 2,37	34,22 \pm 12,23	5,72 \pm 3,40	1,31 \pm 0,85	0,95 \pm 0,40	1,72 \pm 0,97	
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, maig)	6	80,43 \pm 16,63	8,03 \pm 1,74	30,92 \pm 11,55	0,98 \pm 0,45	0,55 \pm 0,17	0,81 \pm 0,18	0,85 \pm 0,44	
<i>Prorocentrum</i> sp. (Blanes, maig)	1	114,21	17,21	75,07	9,19	1,86	0,99	1,67	
<i>Prorocentrum</i> sp. (BCN, maig)	5	123,82 \pm 46,40	10,39 \pm 3,97	47,38 \pm 17,43	0,92 \pm 0,42	0,97 \pm 0,40	1,16 \pm 0,56	1,94 \pm 1,16	
DINOFLAGEL·LADES	158	63,82 \pm 40,70	9,67 \pm 3,64	39,77 \pm 15,90	5,82 \pm 4,37	1,53 \pm 0,98	1,20 \pm 0,68	2,19 \pm 1,38	
<i>Alexandrium minutum</i> (Arenys, març)	16	18,09 \pm 9,22	5,26 \pm 1,72	2,38 \pm 0,88	0,54 \pm 0,95	0,13 \pm 0,06	3579,7 \pm 2004,3	3 - H	
<i>Scrispsiella</i> sp. (Arenys, març)	4	19,72 \pm 7,74	3,27 \pm 0,94	2,13 \pm 0,99	0,28 \pm 0,57	0,08 \pm 0,03	5617,0 \pm 1759,5	3 - H	
<i>Dinophysis</i> sp. (Arenys, març)	26	16,32 \pm 9,02	2,35 \pm 1,40	1,53 \pm 0,76	0,16 \pm 0,40	0,11 \pm 0,04	11406,6 \pm 2671,1	3 - H	
<i>Dinophysis</i> sp. (Blanes, maig)	2	6,89 \pm 5,86	0,70 \pm 0,10	1,06 \pm 0,91	n.d.	0,09 \pm 0,04	21612,3 \pm 16958,6	3 - H	
<i>Dinophysis</i> sp. (BCN, maig)	14	0,33 \pm 0,26	0,12 \pm 0,28	0,66 \pm 0,37	n.d.	0,25 \pm 0,05	5816,8 \pm 1093,7	3 - H	
<i>Ceratium furca</i> (Blanes, maig)	11	20,06 \pm 13,87	1,41 \pm 1,14	1,48 \pm 1,52	0,14 \pm 0,48	0,17 \pm 0,06	22980,9 \pm 7653,9	25 - H	
<i>Ceratium fusus</i> (BCN, maig)	1	2,14	n.d.	1,64	n.d.	0,12	12685,3	8 - H + 4 - H	
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, gener)	2	1,58 \pm 0,12	0,01 \pm 0,01	1,73 \pm 1,32	n.d.	0,21 \pm 0,04	6374,2 \pm 559,7	8 - H	
<i>Protoperdinium</i> sp. (Blanes, maig)	70	10,91 \pm 7,45	1,00 \pm 0,83	1,21 \pm 1,13	n.d.	0,11 \pm 0,04	25548,0 \pm 33576,0	8 - H	
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, maig)	6	1,05 \pm 0,49	0,05 \pm 0,12	0,91 \pm 0,62	n.d.	0,14 \pm 0,03	11378,9 \pm 2680,2	8 - H	
<i>Prorocentrum</i> sp. (Blanes, maig)	1	13,06	2,23	0,64	n.d.	0,23	6647,6	3 - H	
<i>Prorocentrum</i> sp. (BCN, maig)	5	0,27 \pm 0,28	1,08 \pm 0,56	0,41 \pm 0,45	n.d.	0,21 \pm 0,08	9400,7 \pm 5879,9	3 - H	
DINOFLAGEL·LADES	158	11,53 \pm 9,79	1,61 \pm 1,75	1,34 \pm 1,08	0,10 \pm 0,40	0,13 \pm 0,06			

Taula 5.3 Concentració cel·lular per unitat de volum (fg/ μm^3 , mitjana \pm desviació estàndard) de C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe i pes sec (massa total, en pg/ μm^3) en diatomees analitzades amb microanàlisi de raigs - X. V: volum cel·lular (en μm^3); n: nombre de dades. n.d.: no detectable. Codi: model de Sun i Liu (2003) escollit per calcular el biovolum.

Espècie / gènere	n	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, gener)	19	39,67 \pm 29,31	9,47 \pm 5,54	34,69 \pm 21,22	1,88 \pm 1,07	1,26 \pm 0,54	0,63 \pm 2,27	18,34 \pm 10,99	0,63 \pm 0,40
<i>Chaetoceros</i> sp. (Blanes, maig)	10	16,76 \pm 9,38	4,32 \pm 0,92	11,65 \pm 3,61	2,46 \pm 2,39	1,21 \pm 0,50	0,37 \pm 0,48	5,67 \pm 2,77	0,37 \pm 0,29
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, maig)	2	14,62 \pm 0,81	5,45 \pm 0,04	7,09 \pm 0,91	0,34 \pm 0,48	0,57 \pm 0,06	0,35 \pm 0,05	3,02 \pm 0,16	0,35 \pm 0,07
Diatomea bentònica (Arenys, març)	1	19,42	7,29	34,79	4,29	1,09	0,25	20,79	0,25
Diatomea cèntrica (BCN, gener)	1	6,41	22,65	162,09	2,36	1,85	0,48	103,24	0,48
Diatomea pennada (BCN, maig)	1	12,11	8,84	46,19	1,70	1,20	0,28	36,11	0,28
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (Blanes, maig)	3	4,06 \pm 1,28	8,93 \pm 0,69	12,84 \pm 5,11	3,15 \pm 0,68	1,71 \pm 0,19	0,47 \pm 1,70	10,58 \pm 1,42	0,47 \pm 0,11
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (BCN, maig)	1	8,69	3,28	9,82	0,26	0,31	0,14	3,24	0,14
<i>Pleurosigma</i> sp. (BCN, gener)	4	30,43 \pm 19,73	20,53 \pm 1,01	133,91 \pm 8,64	1,93 \pm 0,81	1,64 \pm 0,48	0,32 \pm 0,70	115,90 \pm 22,71	0,32 \pm 0,26
<i>Rhizosolenia</i> sp. (Blanes, maig)	3	7,33 \pm 3,43	5,28 \pm 0,36	8,23 \pm 0,69	2,91 \pm 2,20	0,94 \pm 0,46	0,34 \pm 0,41	5,67 \pm 1,41	0,34 \pm 0,12
<i>Thalassiosira</i> sp. (BCN, gener)	3	23,51 \pm 17,03	11,35 \pm 7,12	69,15 \pm 43,63	3,87 \pm 4,93	1,49 \pm 1,12	0,64 \pm 1,83	63,07 \pm 46,35	0,64 \pm 0,41
DIATOMEES	48	25,49 \pm 23,60	8,82 \pm 5,88	38,52 \pm 41,74	2,23 \pm 1,87	1,25 \pm 0,57	3,44 \pm 2,06	26,59 \pm 35,55	0,48 \pm 0,34
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, gener)	19	0,95 \pm 0,53	2,52 \pm 1,77	0,42 \pm 0,36	1,25 \pm 0,97	0,18 \pm 0,30	0,12 \pm 0,07	3279,8 \pm 1803,9	29 - H
<i>Chaetoceros</i> sp. (Blanes, maig)	10	1,00 \pm 0,46	4,50 \pm 3,89	1,24 \pm 0,70	0,95 \pm 0,91	0,02 \pm 0,05	0,05 \pm 0,01	2322,3 \pm 1244,5	29 - H
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, maig)	2	0,36 \pm 0,1	0,14 \pm 0,02	n.d.	0,16 \pm 0,15	n.d.	0,04 \pm 0,00	2434,3 \pm 110,0	29 - H
Diatomea bentònica (Arenys, març)	1	0,19	6,51	0,63	0,02	0,91	0,09	5075,7	2 - H
Diatomea cèntrica (BCN, gener)	1	0,13	1,17	n.d.	0,92	n.d.	0,30	8122,8	4 - H
Diatomea pennada (BCN, maig)	1	0,59	1,16	0,72	1,16	n.d.	0,11	3561,9	11 - H
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (Blanes, maig)	3	0,90 \pm 0,30	3,94 \pm 0,77	0,20 \pm 0,08	0,95 \pm 0,90	n.d.	0,05 \pm 0,01	1139,9 \pm 172,8	13 - H
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (BCN, maig)	1	0,32	0,17	0,12	n.d.	n.d.	0,03	605,0	13 - H
<i>Pleurosigma</i> sp. (BCN, gener)	4	0,48 \pm 0,34	1,34 \pm 0,97	0,60 \pm 0,55	0,61 \pm 0,41	n.d.	0,31 \pm 0,02	24719,6 \pm 4504,8	13 - H
<i>Rhizosolenia</i> sp. (Blanes, maig)	3	0,61 \pm 0,35	4,65 \pm 3,58	0,22 \pm 0,38	0,58 \pm 0,39	n.d.	0,03 \pm 0,00	20853,0 \pm 8054,6	28 - H
<i>Thalassiosira</i> sp. (BCN, gener)	3	0,92 \pm 0,95	5,23 \pm 7,39	0,69 \pm 0,66	2,05 \pm 2,16	0,23 \pm 0,39	0,18 \pm 0,12	8158,1 \pm 6806,1	4 - H
DIATOMEES	48	0,82 \pm 0,51	3,11 \pm 2,85	0,57 \pm 0,58	1,02 \pm 0,98	0,11 \pm 0,25	0,11 \pm 0,10	6189,7 \pm 7779,1	

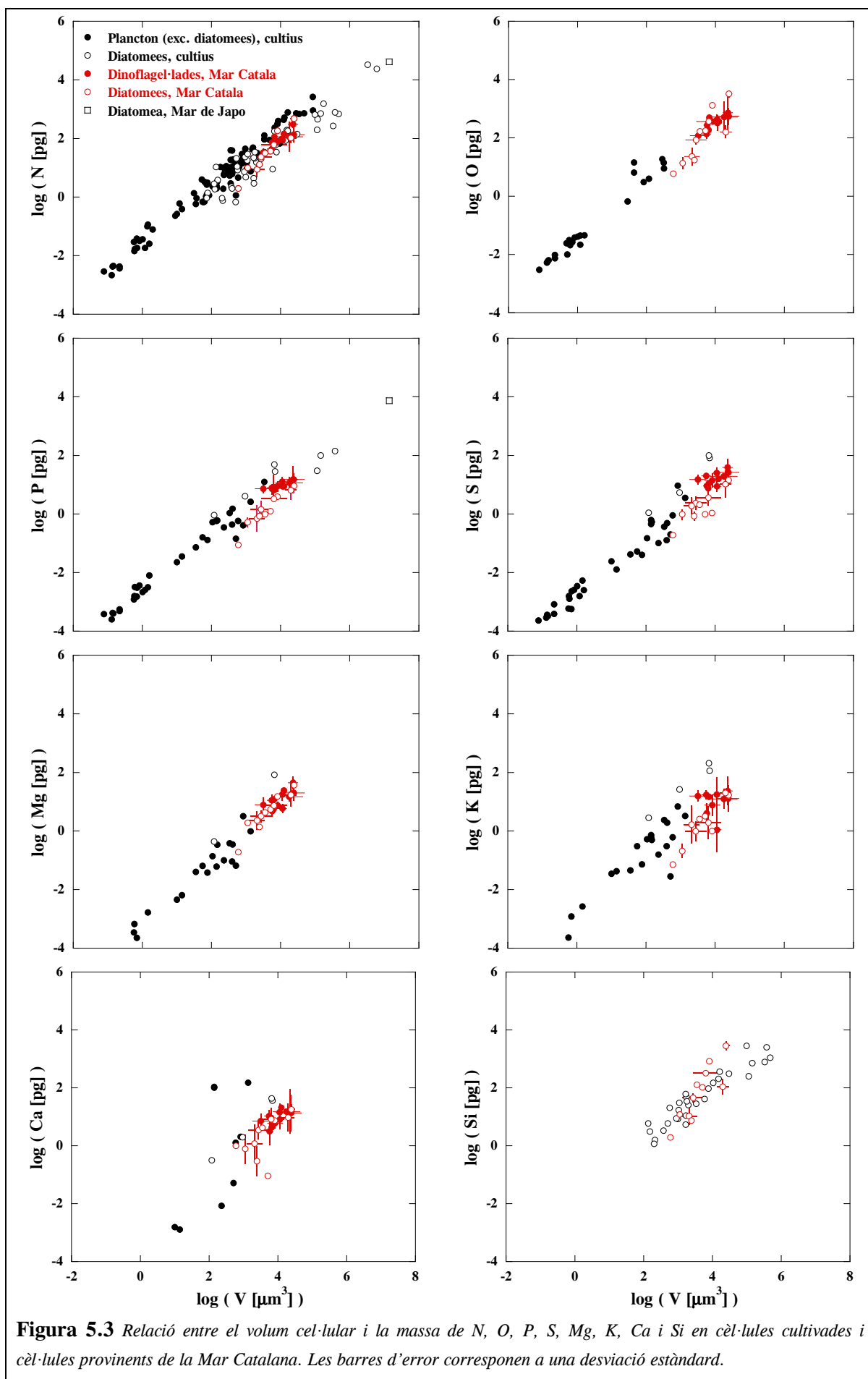
En ambdós grups d'organismes planctònics, l'O és un component molt abundant d'estructures externes. Les diatomees es caracteritzen per estar recobertes d'un frústul de sílice, d'estructura similar a l'òpal, amb diferents graus d'hidratació segons l'espècie ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Round *et al.*, 1990; van der Hoek *et al.*, 1995). Les dinoflagel·lades tenen una estructura externa constituïda per polisacàrids, normalment cel·lulosa ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) (Loeblich, 1984; van der Hoek *et al.*, 1995). La quantitat d'O per unitat de volum ha resultat ser més variable entre diatomees que entre dinoflagel·lades : *Chaetoceros* sp., *Rhizosolenia* sp. i *Pseudo-nitzschia* sp. són les que menys O (i Si) contenen per unitat de volum, mentre que *Pleurosigma* sp., *Thalassiosira* sp. i la diatomea cèntrica no identificada són les que més en contenen. L'alt contingut en Si i O indica que aquestes últimes diatomees tenen el frústul més gruixut (Taula 5.3).

En diatomees també és possible detectar la presència d'Al que no es correspon a contaminació deguda a parts de la cambra de buit (Fig. 5.1 A), ja que després de restar els comptes provinents del blanc de l'espectre de la diatomea, encara es detecta la presència d'Al. La substitució d'àtoms de Si per àtoms d'Al en frústuls de diatomees, així com també per àtoms de B i Fe, ha estat descrit per altres autors, suggerint que l'estructura resultant és més resistent a la dissolució (Round *et al.*, 1990; Reynolds, 1997). El frústul de les diatomees es troba envoltat per una capa de material orgànic constituït per proteïnes, polisacàrids i lípids, que serveix per protegir-lo de la dissolució, complexant cations com Fe i Al (Taylor, 1980; Round *et al.*, 1990; van der Hoek *et al.*, 1995). Les quantitats de Si (pg) per cèl·lula o per volum cel·lular són comparables a les que es troben recollides a Sommer (1988) en diatomees d'aigua dolça (Taula 5.3). En dinoflagel·lades també s'ha detectat la presència d'Al i Si quan les preparacions d'aquestes cèl·lules contenen restes de quetes (que apareixen com a conseqüència de la centrifugació, vegeu per exemple la Fig. 4.7 A a D, Fig. 5.1 A a C) i per això no hem tingut en compte les concentracions d'aquests elements en aquest grup.

La Taula 5.4 reuneix les relacions bibliogràfiques disponibles entre el C i N i el volum cel·lular, publicades pels autors prèviament citats, estudiades en cèl·lules cultivades, així com els resultats del Capítol 4. La Taula 5.5 conté la relació entre el volum cel·lular i la resta d'elements amb totes les dades de la Figura 5.3, és a dir, amb cèl·lules cultivades i cèl·lules procedents de comunitats naturals (aquest treball).

Taula 5.4 Regressió lineal entre la quantitat de C i N (en pg) i el volum cel·lular (en μm^3), obtinguts amb anàlisi elemental per altres investigadors (regressions publicades) i amb microanàlisi de raigs - X (SEM i STEM, Cap. 4). Les dues últimes files contenen les regressions resultants per a totes les dades disponibles de cultius (en el cas de SEM i STEM, s'ha calculat la mitjana dels valors individuals de cada cultiu), tant per diatomees com per la resta de grups. *b* = pendent; *a* = intersecció amb l'eix Y; R^2 = coeficient de correlació de Pearson; *n* = nombre de dades. *: calculat en Ln

Referència	Log V = a + b * log C				log V = a + b * log N			
	a	b	R ²	n	a	b	R ²	n
Mullin <i>et al.</i> , 1966	- 0,29	0,76	-	37				
Strathmann, 1967	- 0,31	0,71	-	68				
Blasco <i>et al.</i> , 1981	0,03	0,86	0,99	56	0,00	0,87	0,99	55
Moal <i>et al.</i> , 1987 *	- 0,93	0,83	0,94	22	- 2,73	0,84	0,95	22
Verity <i>et al.</i> , 1992	- 0,36	0,86	0,98	11	- 1,08	0,84	0,97	11
Montagnes <i>et al.</i> , 1994	0,11	0,99		33	0,02	1,02		33
Menden - Deuer i Lessard, 2000	- 0,12	0,82	0,95	19	- 0,92	0,85	0,95	14
STEM, 80 kV (Cap. 4)	- 0,59	0,89	0,97	75	- 1,31	0,85	0,96	75
SEM, 10 kV (Cap. 4)	- 0,63	0,92	0,98	97	- 1,46	0,89	0,96	97
SEM, 15 kV (Cap. 4)	- 0,60	0,84	0,96	14	- 2,05	1,10	0,98	14
Plàncton (exc. diatomees), cultius	- 0,64	0,92	0,96	116	- 1,55	0,97	0,96	90
Diatomees, cultius	- 0,52	0,78	0,91	144	- 1,58	0,85	0,88	47



Taula 5.5 Regressió lineal entre la quantitat d'O, Mg, Al, Si, P, S i K (en pg) el volum cel·lular (en μm^3) per a cèl·lules del plàncton, a partir de tots les dades disponibles de la literatura (cèl·lules cultivades) i d'aquest estudi (comunitats naturals) ($\log V = a + b * \log [\text{massa de l'element}]$). b = pendent; a = intersecció amb l'eix Y; R^2 = coeficient de correlació de Pearson; n = nombre de dades. n.s. = no significatiu.

Element	Diatomees				Plàncton (excepte diatomees)			
	a	b	R ²	n	a	b	R ²	n
Oxigen (O)	- 2,57	1,27	0,68	48	- 1,50	1,01	0,98	353
Magnesi (Mg)	- 2,64	0,92	0,73	49	- 3,11	1,04	0,97	358
Alumini (Al)	- 2,02	0,86	0,70	48				
Silici (Si)	- 1,87	1,00	0,71	89				
Fòsfor (P)	- 2,96	0,91	0,77	54	- 2,53	0,90	0,98	378
Sofre (S)	- 2,00	0,70	0,41	52	- 2,70	0,96	0,97	377
Potassi (K)			n.s.		- 2,87	1,00	0,91	317

La massa seca total de cada organisme, indicada a les Taules 5.2 i 5.3, s'ha calculat sumant els pes de tots dels elements analitzats en cada cèl·lula i assumint 2 àtoms d'H per cada àtom de C (Norland *et al.*, 1995). Dividint aquesta quantitat per el volum cel·lular obtenim el pes sec per unitat de volum, que és superior en dinoflagel·lades que en diatomees, tal com descriuen Menden – Deuer i Lessard (2000). Sabent que aquestes cèl·lules tenen tendència a sedimentar, és a dir, són més denses que l'aigua de mar (Smayda, 1970; Round *et al.*, 1990; van der Hoek *et al.*, 1995), la quantitat mínima d'aigua que haurien de contenir per arribar a tenir densitat de l'aigua (1 g/cm^3) es trobaria entre el 75 i el 95 % del total. Com a mitjana, les diatomees haurien de contenir un 89 % d'aigua i les dinoflagel·lades un 87 %, per arribar fins a flotabilitat neutre. Aquests resultats són coherents amb Strickland (1966), que estima que les cèl·lules del fitoplàncton estan compostades per un 80 % d'aigua. Les quantitats intracel·lulars de N i P suposen una concentració 10^6 i 10^5 vegades més elevada que la concentració de nitrat i fosfat respectivament en les aigües mostrejades.

Les diferències entre diatomees i dinoflagel·lades s'han estudiat amb el test no paramètric de Kolmogorov – Smirnov. Els resultats indiquen l'existència de diferències significatives en la concentració de C, P, S, Na, Cl, K i pes sec total entre dinoflagel·lades i diatomees (Taula 5.6), essent les concentracions d'aquests elements més altes en el primer grup. En aquesta comparació no hem inclòs el Si i l'Al ja que s'ha considerat que en dinoflagel·lades aquests elements estan afectats per la contaminació de quetes de diatomees (*Chaetoceros*) presents a la mostra.

Taula 5.6 Comparació entre la concentració mitjana de cada element per unitat de volum ($\text{fg} / \mu\text{m}^3$). * : $p < 0,05$; ** : $p < 0,01$; n dinoflagel·lades = 10; n diatomees = 11.

Element / V	Diatomees		Dinoflagel·lades	p – valor
C	16,54 ± 10,79	<	74,24 ± 40,07	**
N	9,74 ± 6,35	=	11,01 ± 3,19	> 0,10
O	48,22 ± 53,36	=	43,10 ± 15,16	> 0,10
Na	2,29 ± 1,27	<	5,76 ± 3,59	*
Mg	1,17 ± 0,45	=	1,66 ± 0,65	> 0,10
P	0,39 ± 0,15	<	1,19 ± 0,52	**
S	0,59 ± 0,32	<	2,25 ± 0,59	**
Cl	2,85 ± 2,21	<	10,58 ± 7,76	**
K	0,44 ± 0,38	<	1,72 ± 1,61	*
Ca	0,78 ± 0,61	=	1,31 ± 0,64	> 0,10
Fe	0,12 ± 0,28	=	0,11 ± 0,18	> 0,10
Pes sec ($\text{pg} / \mu\text{m}^3$)	0,12 ± 0,10	<	0,17 ± 0,06	**

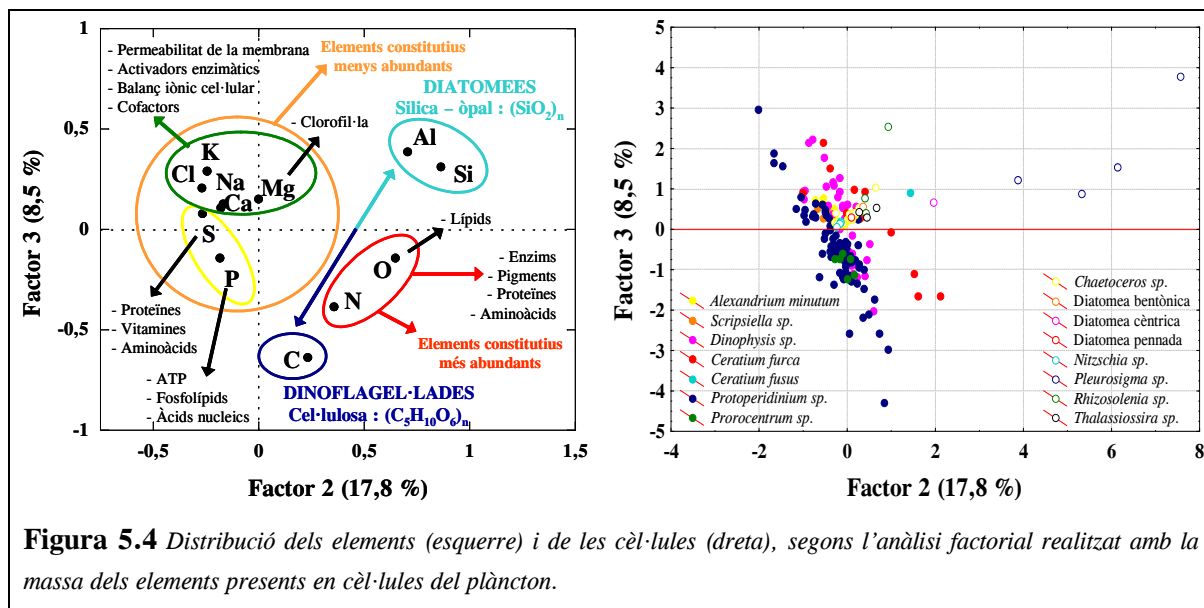
Per últim, s'han estudiat les relacions entre els elements dins de les cèl·lules amb un anàlisi factorial utilitzant la massa obtinguda per cada element en les cèl·lules, i incloent la massa de Si i d'Al obtinguda per a dinoflagel·lades. Els resultats de l'anàlisi factorial es troben a la Taula 5.7.

Taula 5.7 Anàlisi factorial dels elements que formen les cèl·lules del plàncton marí. En negreta es ressalten aquells elements que es correlacionen dins del factor amb $r > 0,7$. % Var Total : proporció de la variança total que explica cada factor.

Element	Factor 1	Factor 2	Factor 3
C	- 0,689	0,232	- 0,637
N	- 0,808	0,357	- 0,385
O	- 0,680	0,647	- 0,143
Na	- 0,931	- 0,169	0,129
Mg	- 0,930	- 0,002	0,151
Al	- 0,275	0,706	0,387
Si	- 0,089	0,862	0,311
P	- 0,902	- 0,184	- 0,143
S	- 0,926	- 0,267	0,079
Cl	- 0,912	- 0,270	0,207
K	- 0,798	- 0,245	0,290
Ca	- 0,806	- 0,179	0,109
% Var Total	59,95	17,84	8,54

El primer factor, que explica un 59,9 % de la variança, agrupa tots els elements constitutius comuns en totes les cèl·lules : N, Na, Mg, P, S, Cl, K i Ca, i tot i que no arriben a 0,7, el C i l'O. El N és un element estructural d'aminoàcids, proteïnes, enzims i que també està present en pigments (com en la clorofil·la); el P és un element estructural dels sistemes de transport i alliberament d'energia (trifosfat d'adenosina, ATP), dels sistemes portadors d'informació (àcids nucleics), i altres biomolècules com els fosfolípids, i que es pot emmagatzemar en reserves de polifosfat inorgànic (Harrison i de Mora, 2001; Geider i La Roche, 2002); el S és un component estructural d'alguns aminoàcids, proteïnes i vitamines. Els ions monovalents (K^+ , Na^+ , Cl^-) i divalents (Ca^{2+} i Mg^{2+}) participen en varies funcions : mantenen el balanç iònic entre l'interior i l'exterior cel·lular, actuen com a cofactors o activadors enzimàtics, i el Mg, a més, forma part de la clorofil·la (Harrison i de Mora, 2001). El primer factor, doncs, separa entre els elements que es troben a l'interior de les cèl·lules respecte dels que majoritàriament es troben a la cobertura externa. El C i l'O també es correlacionen amb aquest factor però més dèbilment, ja que es troben tant en estructures de l'interior com de l'exterior de la cèl·lula.

El factor número 2, que explica el 17,8 % de la variança, agrupa el Si i l'Al, així com l'O, que trobem en altes quantitats en diatomees i, per tant, permetria classificar les dades entre els dos grups del plàncton estudiats. El factor 3, que conté un 8,5 % de la variabilitat, inclou els elements essencials (C, N, O, P i S). També s'observa el C contraposat al Si i Al. El C, que està present en totes les cèl·lules, es troba en concentracions molt més elevades en dinoflagel·lades que en diatomees. Si en fer l'anàlisi factorial es normalitzen les concentracions per unitat de volum, els resultats es repeteixen i són encara més evidents.



A la Figura 5.4 es mostra de manera gràfica els resultats de l'anàlisi pels factors 2 i 3, on es veuen de manera més clara les relacions entre els elements i les diferències entre diatomees i dinoflagel·lades. Aquest mapa de la situació dels elements es repeteix si fem una anàlisi de components principals, així que també pot representar un mapa de la proximitat de la relació entre els elements. Aquestes proximitats es poden relacionar tant amb les funcions dels diferents elements a l'interior de les cèl·lules (indicades a la Figura 5.4), com amb l'abundància d'aquests elements dins de les cèl·lules. A la gràfica de la dreta es troba representada cada cèl·lula individual analitzada, i veiem com les diatomees (cercles oberts) tendeixen a situar-se en una línia que uneix els components intracel·lulars i el Si i l'Al, mentre que en les dinoflagel·lades (cercles plens) aquesta línia es dibuixa entre els components intracel·lulars i el C.

5.3 Estequiometria

La composició elemental del plàncton es pot expressar com les proporcions de cada element respecte el pes sec total, o bé com l'estequiometria referida a la quantitat d'un element, normalment del P. Ambdós tipus de mesures són independents del volum cel·lular i permeten comparar la composició elemental entre diferents espècies i grups del plàncton, així com amb l'entorn en el que viuen els organismes.

Les proporcions dels elements més importants (els elements essencials (C, N, O, P i S), Si i Mg) respecte el pes sec en les cèl·lules de fitoplàncton que hem analitzat es troben recollides a la Taula 5.8. Per fer aquest càlcul no s'han tingut en compte el Na i el Cl, ja que la seva quantitat depèn en gran mesura de l'eficiència del rentat; i en dinoflagel·lades tampoc s'han tingut en compte el Si i l'Al.

En diatomees, aquestes proporcions variaran depenent de si tenim en compte l'embolcall de sílice o només la part orgànica interna. La fórmula molecular del frústul, assumint que tot l'Al i Si pertanyen al frústul i que un àtom d'Al ha substituït un àtom de Si, seria $(\text{Al}+\text{Si})\text{O}_2$. Anàlisis de porcions de quetes, lliures de citoplasma i per tant lliures d'altres molècules que continguin O, donen una relació $(\text{Si}+\text{Al}) : \text{O}$ de $1,9 \pm 0,3$ ($n = 9$). Assumint aquesta composició del frústul, podem calcular que aquesta suposa entre el 35 (*Chaetoceros sp.*, *Pseudo-nitzschia sp.*) i el 80 % (*Pleurosigma sp.*, *Thalassiosira sp.*) de la massa seca total en les diatomees analitzades, amb una mitjana d'aproximadament el 50 %, tal com apareix en altres treballs (Lund, 1965; Strickland, 1965, citat a Smayda, 1970) (Taula 5.8).

Taula 5.8 Proporció dels principals elements en l'interior de les cèl·lules, respecte el pes sec dels elements analitzats i afegint 2 àtoms d'H per cada àtom de C (Norland et al., 1995). En diatomees, s'ha calculat el percentatge sense el frústul (assumint que aquesta té la fórmula molecular (Si+Al)O₂). n : nombre de dades. n.d. : no detectable.

Espècie / gènere	n	% C	% N	% O	% P	% S	% Mg	% Si	% frústul (Si+Al)O ₂
<i>Alexandrium minutum</i> (Arenys, març)	16	38,1 ± 8,6	8,7 ± 0,9	31,8 ± 6,4	2,0 ± 0,6	4,1 ± 1,2	2,3 ± 1,0		
<i>Scirpsisella</i> sp. (Arenys, març)	4	33,1 ± 7,8	11,0 ± 2,5	33,0 ± 4,8	2,0 ± 0,4	5,0 ± 1,2	2,9 ± 0,9		
<i>Dinophysis</i> sp. (Arenys, març)	26	37,7 ± 10,6	8,6 ± 1,3	38,1 ± 7,9	1,2 ± 0,4	2,4 ± 1,0	1,7 ± 0,8		
<i>Dinophysis</i> sp. (Blanes, maig)	2	43,3 ± 13,3	7,9 ± 2,1	34,8 ± 7,1	1,0 ± 0,8	1,9 ± 1,9	1,3 ± 1,2		
<i>Dinophysis</i> sp. (BCN, maig)	14	59,8 ± 2,2	5,4 ± 0,3	23,0 ± 2,8	0,5 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,1		
<i>Ceratium furca</i> (Blanes, maig)	11	43,7 ± 4,3	8,9 ± 0,7	34,7 ± 3,6	0,6 ± 0,3	1,4 ± 0,8	1,5 ± 0,7		
<i>Ceratium fuscus</i> (BCN, maig)	1	52,7	9,6	24,2	0,6	1,1	1,6		
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, gener)	2	67,2 ± 0,0	4,9 ± 0,8	14,2 ± 2,0	0,7 ± 0,5	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,0		
<i>Protoperdinium</i> sp. (Blanes, maig)	70	46,0 ± 8,0	8,0 ± 1,3	32,6 ± 5,3	1,0 ± 0,6	1,9 ± 1,6	1,3 ± 0,8		
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, maig)	6	59,5 ± 4,0	5,9 ± 0,3	22,3 ± 5,3	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,1		
<i>Prorocentrum</i> sp. (Blanes, maig)	1	49,0	7,4	32,2	0,4	0,7	0,8		
<i>Prorocentrum</i> sp. (BCN, maig)	5	59,4 ± 1,5	5,0 ± 0,3	22,9 ± 1,8	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,5	0,5 ± 0,1		
DINOFLAGEL·LADES	158	45,8 ± 10,8	7,8 ± 1,7	31,8 ± 7,4	1,0 ± 0,6	2,0 ± 1,6	1,4 ± 0,9		
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, gener)	19	57,5 ± 3,1	16,0 ± 6,6	6,4 ± 3,2	1,0 ± 0,3	1,6 ± 0,5	2,2 ± 0,9	16,1 ± 3,1	44,7 ± 10,2
<i>Chaetoceros</i> sp. (Blanes, maig)	10	48,9 ± 17,4	16,2 ± 8,7	12,0 ± 3,5	1,5 ± 1,1	3,6 ± 1,9	4,3 ± 2,2	12,7 ± 6,3	34,9 ± 13,7
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, maig)	2	60,8 ± 1,6	22,6 ± 0,5	1,6	1,5 ± 0,3	1,5 ± 0,4	2,4 ± 0,2	8,2 ± 0,5	35,1 ± 1,5
Diatomea bentònica (Arenys, març)	1	50,9	19,1	6,5	0,7	0,5	2,9	22,6	58,6
Diatomea cèntrica (BCN, gener)	1	8,7	30,9	13,2	0,7	0,2	2,5	34,1	75,8
Diatomea pennada (BCN, maig)	1	41,8	30,5	1,8	1,0	2,0	4,1	32,3	74,1
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (Blanes, maig)	3	35,8 ± 16,2	58,1 ± 19,0		5,0 ± 1,1	7,6 ± 1,9	16,1 ± 8,7	23,5 ± 5,3	72,5 ± 12,0
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (BCN, maig)	1	47,2	17,8	14,2	0,8	1,7	1,7	11,1	36,6
<i>Pleurosigma</i> sp. (BCN, gener)	4	36,6 ± 9,1	25,2 ± 10,4	7,1 ± 6,8	1,0 ± 0,7	1,6 ± 1,3	7,4 ± 5,1	37,9 ± 7,5	83,1 ± 15,8
<i>Rhizosolenia</i> sp. (Blanes, maig)	3	44,4 ± 10,3	34,5 ± 9,0	1,8	2,3 ± 1,1	4,2 ± 2,7	6,4 ± 3,7	17,5 ± 3,6	50,8 ± 10,0
<i>Thalassiosira</i> sp. (BCN, gener)	3	56,2 ± 14,2	32,6 ± 10,2		1,7 ± 0,3	2,1 ± 1,5	3,9	35,0 ± 3,8	78,2 ± 6,5
DIATOMEES	48	50,4 ± 13,7	21,7 ± 12,5	7,5 ± 4,5	1,5 ± 1,5	2,5 ± 2,1	4,3 ± 4,3	19,4 ± 9,6	51,0 ± 19,5

La proporció de C tant en dinoflagel·lades (n = 158) com en diatomees (n = 48) és aproximadament d'un 50 % (en diatomees la proporció disminueix a 24,8 % si tenim en compte el frústul), amb un mínim de 33 % i un màxim del 67 % en dinoflagel·lades i entre 10 i 60 % en diatomees. Aquest valor mitjà resultant és el valor de concentració de C que normalment s'assumeix per al plàncton (45 – 55 % : Strickland, 1965; 50 % : Sigeo i Holland, 1997), tot i que també hi ha treballs on s'assumeix una proporció del 40 % (Sterner i Elser, 2002). En bacteris s'ha calculat que el C representa entre el 30 i el 60 % del pes sec de la cèl·lula (Heldal *et al.*, 1996a).

El percentatge de N és similar en dinoflagel·lades (7,8 %) i en diatomees (10 %) (Fig. 5.3). Tanmateix, si traiem la massa corresponent al frústul, el percentatge en diatomees arriba al 21,7 %. Tant si tenim en compte el frústul com si no, la proporció de N és més elevada en diatomees que en dinoflagel·lades. Una concentració de N més alta en diatomees i una concentració de C similar en ambdós grups causa que la relació C : N sigui més alta en dinoflagel·lades que en diatomees (Taula 5.9). En el primer grup (dinoflagel·lades, C : N = 7,2 ± 3,2) aquesta relació és més propera a la de Redfield (C : N = 6,6; Redfield *et al.*, 1958), mentre que en diatomees és inferior (C : N = 3,6 ± 2,2). Aquesta mitjana està molt condicionat per *Chaetoceros* sp., que és el grup més nombrós i amb la relació C : N més alta (entre 5 i 6), mentre que la resta de diatomees tenen una relació C : N ≤ 3. En ambdós grups la variació entre gèneres és força important. A la Mar Catalana s'ha trobat una relació POC : PON entre 6 i 7 de mitjana, amb un rang entre 5 i 10 (Alcaraz *et al.*, 1994), essent aquesta mateixa relació més elevada a l'estiu (8,6 ± 0,6; Doval *et al.*, 1999).

La concentració d'O es troba en ambdós grups al voltant del 30 % (7,5 % en diatomees sense el frústul). A la Taula 5.9 es pot veure com en molts casos la relació (Si+Al) : O és pròxima a 2, i per tant, la quantitat estimada d'O que no forma part del frústul és molt reduïda. L'alta concentració d'O en *Pleurosigma*, *Thalassiosira* i en la diatomea cèntrica no identificada pot estar relacionada tant amb un major gruix de l'estructura del sílice del frústul com ja s'ha comentat anteriorment (el pes sec estimat del frústul en aquestes espècies també és el més elevat del conjunt de diatomees); com amb un major grau d'hidratació del frústul, ja que durant els anàlisis d'aquestes espècies es detectà la presència de càrregues en la mostra (Cap. 4). La presència de càrregues es pot explicar, entre altres causes, per que l'espècimen encara es troba hidratat en el moment de l'anàlisi o per insuficient contacte entre la cèl·lula i el suport.

L'altre element, a part de N, que té una concentració per unitat de volum similar entre diatomees i dinoflagel·lades és el Mg. Aquest element, de fet, es troba en major concentració en diatomees, amb una mitjana de 4,3 % (1,7 % amb frústul), que en dinoflagel·lades en les que la mitjana és de 1,4 %. Les proporcions de P i S són similars en ambdós grups, entre 1,0 i 1,5 % per al primer, i 2,0 i 2,5 % per al segon (0,6 i 1,2 % per a P i S tenint en comte el frústul en diatomees). Krivtsov *et al.* (2000), usant microanàlisi de raigs - X amb un instrument que detecta elements a partir de Z = 11 (a partir del Na), descriuen menor concentració de P en *Asterionella formosa* (Bacillariophyceae) respecte altres cèl·lules del plàncton, incloent una dinoflagel·lada (*Ceratium* sp.), però ho atribueixen a la disminució de la detectabilitat instrumental degut a l'alta concentració de Si de la mostra. Aquests investigadors però, no analitzen tota la cèl·lula, sinó només la part central, i per tant s'espera major error i dispersió de les dades resultants, depenent de quina zona del citoplasma estiguin analitzant.

Taula 5.9 Estequiometria respecte el P dels elements que formen el plàncton. Relació entre C : N, C : S, Si : N i O : (Si + Al) en cèl·lules del plàncton de la Mar Catalana. El nombre de dades és el mateix que a la Taula 5.8.

Espècie / gènere	C	N	O	Mg	Si	S	K	Ca	C : N	C : S	Si : N	O : (Si+Al)
<i>Alexandrium minutum</i> (Arenys, març)	53,1 ± 20,1	10,4 ± 3,0	33,9 ± 13,4	1,6 ± 0,9		2,1 ± 0,8	1,8 ± 0,7	0,8 ± 0,3	5,2 ± 1,6	28,8 ± 15,9		
<i>Scirpsistella</i> sp. (Arenys, març)	46,3 ± 20,5	12,6 ± 2,8	33,9 ± 9,1	1,9 ± 0,6		2,5 ± 0,3	1,8 ± 0,6	1,1 ± 0,4	3,8 ± 1,4	19,3 ± 9,6		
<i>Dinophysis</i> sp. (Arenys, març)	100,1 ± 61,0	17,5 ± 5,3	67,4 ± 20,4	1,8 ± 0,5		1,9 ± 0,5	1,5 ± 0,9	0,9 ± 0,4	5,4 ± 2,2	58,0 ± 44,1		
<i>Dinophysis</i> sp. (Blanes, maig)	339,6	35,3	144,2	1,5		1,3	1,1	0,7	6,9 ± 3,8	148,8 ± 171,3		
<i>Dinophysis</i> sp. (BCN, maig)	319,0 ± 105,1	24,6 ± 8,3	93,9 ± 36,4	0,9 ± 0,4		1,3 ± 0,4	0,1 ± 0,2	0,5 ± 0,4	13,0 ± 0,7	245,1 ± 38,0		
<i>Ceratium furca</i> (Blanes, maig)	193,8 ± 122,8	35,9 ± 21,8	127,4 ± 80,2	3,5 ± 1,5		2,6 ± 1,3	1,2 ± 0,6	1,3 ± 0,9	5,8 ± 1,0	138,6 ± 120,9		
<i>Ceratium fusus</i> (BCN, maig)	231,3	36,1	79,8	3,5		1,8		1,8	6,4	130,1		
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, gener)	316,7 ± 230,4	18,6 ± 11,2	52,6 ± 43,5	1,0 ± 0,7		0,9 ± 0,5		0,9 ± 0,1	16,2 ± 2,6	318,9 ± 93,2		
<i>Protoperdinium</i> sp. (Blanes, maig)	150,2 ± 77,5	21,3 ± 10,4	77,9 ± 41,8	1,8 ± 0,8		1,8 ± 0,6	0,8 ± 0,5	1,0 ± 0,7	6,9 ± 1,7	99,8 ± 60,9		
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, maig)	262,9 ± 53,6	22,5 ± 4,6	78,0 ± 32,8	0,9 ± 0,2		1,0 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,8 ± 0,4	11,7 ± 0,7	282,4 ± 86,1		
<i>Prorocentrum</i> sp. (Blanes, maig)	297,0	38,4	146,5	2,4		1,6	1,8	0,5	7,7	182,3		
<i>Prorocentrum</i> sp. (BCN, maig)	293,3 ± 112,2	21,4 ± 9,3	86,9 ± 40,0	1,1 ± 0,2		1,6 ± 0,5	0,9 ± 0,5	0,3 ± 0,3	14,0 ± 1,0	197,2 ± 101,3		
DINOFLAGEL-LADES	161,5 ± 110,6	20,6 ± 10,8	74,9 ± 42,8	1,7 ± 0,9		1,8 ± 0,7	1,0 ± 0,8	0,9 ± 0,6	7,4 ± 3,2	113,4 ± 93,8		
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, gener)	166,3 ± 58,2	35,4 ± 12,1	112,2 ± 37,9	2,8 ± 1,1	33,7 ± 10,8	1,5 ± 0,5	0,6 ± 0,6	1,5 ± 1,0	4,6 ± 1,4	108,7 ± 34,8	1,0 ± 0,1	2,6 ± 0,4
<i>Chaetoceros</i> sp. (Blanes, maig)	99,7 ± 100,4	37,6 ± 35,2	88,3 ± 103,5	4,8 ± 2,7	25,9 ± 33,3	3,1 ± 2,2	2,3 ± 2,1	1,8 ± 1,5	4,8 ± 2,7	50,1 ± 31,7	0,7 ± 0,4	3,1 ± 1,3
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, maig)	108,3 ± 17,0	34,8 ± 7,1	40,2 ± 13,5	2,1 ± 0,2	9,7 ± 2,5	1,0 ± 0,1		0,3 ± 0,3	3,1 ± 0,2	112,1 ± 25,2	0,3 ± 0,0	2,0 ± 0,2
Diatomea bentònica (Arenys, març)	200,3	64,5	269,4	5,5	91,7	0,7	2,0	0,1	3,1	270,4	1,4	2,4
Diatomea cèntrica (BCN, gener)	34,3	103,8	650,4	4,9	236,0	0,3		1,5	0,3	128,9	2,3	2,7
Diatomea pennada (BCN, maig)	112,9	70,6	323,0	5,5	143,9	2,0	2,1	3,2	1,6	55,2	2,0	2,1
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (Blanes, maig)	18,2 ± 5,9	42,6 ± 17,0	52,1 ± 41,6	4,7 ± 2,1	26,7 ± 9,7	1,7 ± 1,0	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,5 ± 0,2	12,4 ± 2,9	0,6 ± 0,1	1,5 ± 0,5
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (BCN, maig)									3,1	73,2	0,5	3,4
<i>Peurostigma</i> sp. (BCN, gener)	144,4 ± 92,2	118,9 ± 39,8	680,8 ± 210,6	3,5 ± 3,1	320,9 ± 153,0	1,6 ± 0,5	1,8 ± 1,2	1,5 ± 0,2	1,5 ± 1,2	102,8 ± 84,2	2,6 ± 0,5	2,0 ± 0,5
<i>Rhizosolenia</i> sp. (Blanes, maig)	34,8 ± 2,3	30,9 ± 7,6	41,6 ± 4,9	3,8 ± 0,1	17,2 ± 0,4	1,9 ± 0,1	0,6 ± 0,8	1,1 ± 0,9	1,7 ± 0,9	54,7 ± 63,4	0,5 ± 0,1	1,9 ± 0,3
<i>Thalassiosira</i> sp. (BCN, gener)	82,1 ± 29,9	42,1 ± 9,5	219,5 ± 26,0	2,6 ± 0,2	101,8 ± 20,0	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,4	1,5 ± 0,1	2,2 ± 0,8	84,6 ± 34,7	2,6 ± 0,4	1,9 ± 0,2
DIATOMEES	127,9 ± 76,9	46,3 ± 31,1	172,2 ± 195,6	3,5 ± 1,8	66,0 ± 94,5	1,7 ± 1,1	1,0 ± 1,2	1,4 ± 1,0	3,6 ± 2,2	86,9 ± 54,6	1,1 ± 0,7	2,5 ± 0,8

La composició elemental també es pot expressar com la quantitat de cada element respecte el P. Les relacions estequiomètriques respecte la quantitat de P per a cada gènere, així com la mitjana per dinoflagel·lades i diatomees, es troben a la Taula 5.9. Com que la variació de la relació C : P entre els diferents gèneres és molt alta, aquesta mitjana està condicionada pel nombre d'individus de cada espècie que hem analitzat. Això mateix també és vàlid per a les relacions entre N, O, Mg i Si amb el P. La relació C : P és, com a mitjana en ambdós grups, lleugerament superior a la de Redfield (C : P = 106). En diatomees els valors són més propers als de la relació de Redfield, mentre que en dinoflagel·lades són bastant superiors, excepte per *Scropsiella* sp. i *Alexandrium minutum*.

La relació N : P també està subjecte a força variació, i en ambdós grups és superior a la de Redfield (N : P = 16). Les dinoflagel·lades són les que més s'apropen a la relació de Redfield (N : P = $20,6 \pm 10,8$), i les diatomees doblen aquest valor (N : P = $45,5 \pm 31,9$). Tant la relació N : P com la relació C : N en diatomees són molt diferents respecte les proposades per Redfield per a plàncton, i respecte les obtingudes per altres investigadors (N : P < 16 i C : N > 5) tant en cèl·lules cultivades (Brzezinski, 1985; Montagnes *et al.*, 1994; Burkhardt *et al.*, 1999; Geider i La Roche, 2002; Ho *et al.*, 2003; Quigg *et al.*, 2003) com en comunitats naturals (Mar Seto, Japó, Tada *et al.*, 2000). De la mateixa manera que en el cas del N, la relació Mg : P també és superior en diatomees ($3,5 \pm 1,8$) que en dinoflagel·lades ($1,7 \pm 0,9$).

La relació Si : N té valors similars a les descrites per Brzezinski (1985) en cultius dels mateixos gèneres, excepte per *Thalassiosira*, en que obtenim un valor més alt (Si : N ~ 0,3 – 0,8 en Brzezinski, 1985); mentre que la relació Si : C és gairebé en tots els casos, superior a la descrita per Brzezinski (1985).

Excepte per *Alexandrium minutum* i *Scropsiella* sp., la relació C : S calculada en dinoflagel·lades es troba dins dels rangs calculats en cianobacteris (6 tipus de *Prochlorococcus* i 2 tipus de *Synechococcus*, Haldal *et al.*, 2003). Les diatomees tenen una proporció C : S menor que les dinoflagel·lades, en tenir menys contingut de C i similar proporció de S que aquest grup (Taula 5.8). La relació S : P coincideix tant en diatomees com en dinoflagel·lades, amb la proposada per Redfield *et al.* (1963) (S : P = 1,7). En diatomees aquesta relació té una desviació molt important. Les relacions Mg : P i Ca : P són superiors a les calculades per Ho *et al.* (2003). Segons aquests investigadors aquestes relacions són inferiors a la unitat.

5.4 Discussió dels resultats

5.4.1 Obtenció i processament dels espectres

Totes les cèl·lules analitzades es troben dins del rang lineal definit amb esferes de làtex (Cap. 4, Fig. 4.9), excepte la diatomea cèntrica no identificada que, no obstant, sembla que no es desvia de la linealitat (Fig. 5.5). Per tant, podem utilitzar la teoria de capa fina i les constants calculades per quantificar els elements en totes les cèl·lules analitzades. Els anàlisis de dinoflagel·lades són més dispersos (Fig. 5.5 dreta) que els de diatomees (Fig. 5.5 esquerra), probablement per que la majoria dels comptes en diatomees provenen del Si i l'O del frústul que les recobreix.

En les dinoflagel·lades la dispersió pot estar relacionada tant amb les diferents condicions ambientals dels llocs de mostreig, però no és probable que aquestes diferències provinquin de variacions en la intensitat d'energia incident en els diferents dies d'anàlisi, ja que en aquest cas, també s'haurien de veure aquestes diferències en els anàlisis de diatomees (Fig. 5.5). L'anàlisi d'esferes de làtex, que s'ha dut a terme varies vegades en cada sessió d'anàlisi, garanteix que l'energia del feix d'electrons incident és la mateixa en tots els anàlisis.

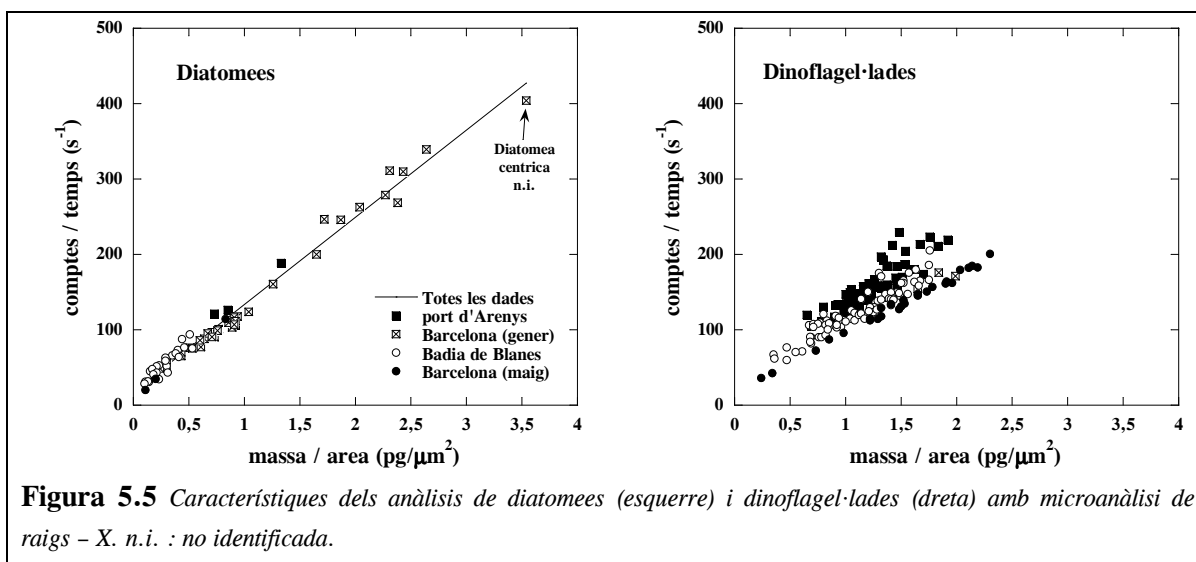


Figura 5.5 Característiques dels anàlisis de diatomees (esquerre) i dinoflagel·lades (dreta) amb microanàlisi de raigs - X. n.i. : no identificada.

Les variacions en el contingut elemental també poden aparèixer entre individus d'una mateixa espècie, i poden correspondre a diferents estats fisiològics de resposta a les condicions ambientals o de creixement (Clay *et al.*, 1991; El - Bestawy *et al.*, 1996; Sigee *et al.*, 1998; Krivtsov *et al.*, 2000, 2002; Vrede *et al.*, 2002; Sterner i Elser, 2002). Aquestes variacions naturals són en gran part responsables de la variació dels elements entre cèl·lules del mateix gènere (veure més endavant).

La principal font d'error en la quantificació del C prové de la subtracció del C provinent de la capa de formvar, igual com passa en l'anàlisi de bacteris (Norland *et al.*, 1995). En dinoflagel·lades, com a mitjana, els comptes de C provinents del formvar suposen un 36 % del total, mentre que en diatomees la quantitat de C provinent del formvar arriba fins a un 57,5 % del total. Les capes de formvar utilitzades per la intercalibració del Capítol 4 tenien un gruix de 0,04 - 0,07 μm , mentre que les fetes a Barcelona el gruix va ser de 0,12 - 0,19 μm , excepte per les mostres d'Arenys, on la mitjana del gruix fou de 0,3 μm (densitat del formvar = 1,253 g/cm^3). Per tant, per poder disminuir aquest error caldria aconseguir capes de formvar més fines. L'error en la subtracció del C en diatomees pot ser el causant de les baixes relacions C : N trobades en aquest grup. Tenint en compte que en el fitoplàncton el 85 % del N es troba en forma de proteïnes, i que aquestes tenen una relació C / N al voltant de 3,7, qualsevol valor per sota de 4,5 no és coherent (Fraga *et al.*, 1998; X. A. Álvarez - Salgado, comunicació personal).

Dos artefactes derivats de la obtenció i processament dels espectres podrien ser els causants de l'alta relació N : P en diatomees. En primer lloc, com ja hem ressaltat anteriorment, en els espectres de raigs - X el pic de N queda emmascarat per el pic d'O, i per tant podria ser que el programa no estigués resolent correctament el desacoblament dels pics, sobreestimant els comptes del N. Per altre banda, els raigs - X del P podrien estar essent absorbits pel Si, ja que és un element molt abundant en diatomees i amb la probabilitat més alta d'absorbir-los si es troba en una concentració suficientment elevada (Cap. 4).

En el primer cas, en pocs anàlisis és possible distingir clarament el pic corresponent al N per dos motius: en primer lloc, la quantitat d'O és molt elevada en tots els casos, de manera que el pic de N queda parcialment contingut dins del pic d'O; en segon lloc, a la mateixa zona de l'espectre on hi ha el pic de N també apareixen les línies L del K i Ca (Fig. 5.1 A a C). Tot i la incertesa que això produeix en la quantificació del N, aquest fenomen també ha aparegut en alguns productes utilitzats per a la calibració, i el programa utilitzat per a la obtenció dels comptes de raigs - X provinents del N ha demostrat resoldre bé aquest encavalcament de pics d'O i N. Aquest efecte també apareix en les dinoflagel·lades (Fig. 5.1B) en les que la relació N : P no té valors tan elevats com les diatomees.

En segon lloc, en el procés de quantificació a partir dels espectres, hem estat aplicant la teoria de “capa fina”, és a dir, que la mostra és suficientment prima com per que no apareguin fenòmens d’absorció i fluorescència. Assumint que tots els raigs - X del P es generen des del citoplasma de les cèl·lules (segons Sañudo - Wilhelmy *et al.* (2004), també n’hi podria haver adsorbit al frústul) i sabent que aquests han de creuar una capa de sílice en diatomees, essent aquest l’element que pot absorbir amb major probabilitat els raigs - X del P (Cap. 4), hem tornat a calcular la concentració de P que hi hauria d’haver en el cas que el Si realment absorbeixi raigs - X del P. Aquest càlcul es fa a partir de les correccions de Goldstein *et al.* (1992), i com a resultat, la concentració de P augmentaria menys d’un 1 % en *Chaetoceros*, *Pseudo - nitzschia* i *Rhizosolenia*. En aquelles diatomees amb més quantitat de Si per unitat de volum la quantitat de P tornada a calcular augmenta entre un 8 % (en *Thalassiosira* sp. i *Pleurosigma* sp.) i un 12 % (en la diatomea cèntrica). Tot i que cal estudiar més a fons, utilitzant substàncies patró adequades, a partir de quina concentració de Si s’estan donant fenòmens d’absorció del P (segons els nostres resultats podrien començar a ser significatius a partir de 60 fg/ μm^3 de Si), com a resultat d’aplicar les correccions la mitjana de la relació N : P només disminueix de 45,5 a 44 de mitjana. Per tant, l’elevada relació N : P en diatomees no és una conseqüència de problemes analítics en diatomees sinó que respon a condicions específiques d’aquests organismes.

La relació entre el Fe i el P en aquelles cèl·lules on s’ha detectat aquest element, és de l’ordre de 10^{-1} , mentre que per a cèl·lules, tant costaneres com cultivades, s’ha descrit una relació entre 10^{-2} i $10^{-3.1}$ (Copin - Montégut, 1988; Brand, 1991; Ho *et al.*, 2003). El baix nombre de cèl·lules en les que s’ha detectat Fe i l’elevada relació Fe : P de les cèl·lules analitzades, podrien ser conseqüència de que la ocasional presència d’aquest element no reflecteixi tant el contingut intracel·lular com la contaminació per adsorció de compostos de Fe en les estructures de recobriment de les cèl·lules, ja que son mostres bastant properes a la costa (especialment les mostres d’Arenys, provinents de l’interior d’una zona portuària). Per això no s’ha tingut en compte aquest element en posteriors estudis estadístics. La variació en Na i Cl, així com els altres elements que també poden estar associats a la sal (K i Ca), segurament respon més a l’eficiència del rentat de la mostra que no pas a variacions intracel·lulars d’aquests elements.

Per últim, veiem que encara que es normalitzi la concentració en funció del volum cel·lular, les variacions (en forma d’error relatiu a la mitjana) entre les cèl·lules del mateix gènere són més importants que les variacions associades als anàlisis (Taula 4.1) (Fagerbakke *et al.*, 1996). Això es pot veure especialment en el cas del conjunt de *Protoperdinium* procedents de la badia de Blanes, que comprèn un rang molt ampli de volums i inclou moltes espècies diferents. Les variacions en el contingut elemental poden aparèixer entre individus d’una mateixa espècie, com a conseqüència de diferents estats fisiològics (Clay *et al.*, 1991; El - Bestawy *et al.*, 1996; Sigee *et al.*, 1998; Krivtsov *et al.*, 2000, 2002; Vrede *et al.*, 2002; Sterner i Elser, 2002). La variació en la concentració d’un element per unitat de volum en un mateix grup depèn del gènere, i sempre ha estat més gran que un 30 %. La variació de cada element per unitat de volum entre individus d’un mateix gènere, expressat com a coeficient de variació (CV), és : C = 50 %; N = 30 %; O = 33 %; Na = 53 %; Mg = 44 %; Al = 48 %; Si = 42 % (assumint un CV de l’anàlisi d’Al i Si d’un 10 %); P = 46 %; S = 46 %; Cl = 60 %; K = 73 %; Ca = 72 %.

Per tant, el microanàlisi de raigs - X és una eina útil per estudiar la composició elemental del fitoplàncton marí excepte per la determinació d’H, ja que encara no és possible detectar-lo, i dels elements traça (Sr, Mn, Zn, Cu, Co, Cd i Mo), ja que la seva concentració generalment es troba per sota del límit de detecció del mètode. Els resultats obtinguts amb microanàlisi són comparables als que s’obtenen amb altres metodologies d’anàlisi elemental. No és probable que s’estiguin donant fenòmens importants d’absorció dels raigs - X del P en diatomees, excepte en aquelles que tenen un frústul molt gruixut. Seria convenient estudiar la concentració de Si mínima a partir de la qual podria aparèixer absorció de P.

L'estudi d'elements traça seria possible amb l'ús de cristalls WDS, ó bé amb un instrument EDS que no pogués detectar els elements lleugers, ja que són precisament les elevades concentracions de C (Si en diatomees) i d'O les que causen que no es puguin visualitzar elements a baixes concentracions.

5.4.2 Comparació entre la composició elemental de diatomees i dinoflagel·lades

Els estudis de la relació C / volum en plàncton que s'han dut a terme fins a l'actualitat tenen com a objectiu poder predir la quantitat de C de la comunitat planctònica a partir de mesures del volum preses durant els comptes i identificacions de les espècies presents en la mostra. Actualment aquesta relació encara no està ben establerta, ja que no hi ha un consens entre els diferents estudis. Les fonts de variació es troben en (1) en el mètode d'anàlisi de la quantitat de C, (2) la mesura i càlcul del volum i (3) en les diferents condicions de cultiu (disponibilitat de nutrients, temperatura i il·luminació) de les espècies utilitzades per a determinar aquesta relació (Strathmann, 1967; Montagnes *et al.*, 1994; Montagnes i Franklin, 2001).

Respecte les metodologies d'anàlisi de C i N no està clar que es puguin comparar, ja que mentre Strathmann (1967) no troba diferències entre els dos mètodes utilitzats (combustió seca i oxidació humida), Rocha i Duncan (1985) (citada a Verity *et al.*, 1992), calculen que la combustió seca proporciona valors entre un 3 i un 11 % menors que la oxidació humida. La manera de fixar les cèl·lules, que pot afectar a la mesura del volum cel·lular, també ha estat diferent entre els estudis, així com les conclusions que arriben en comparar el percentatge d'engorgiment degut a l'ús d'un fixador. Les condicions de cultiu també han estat diferents entre els estudis, així com la fase de cultiu analitzada. La majoria dels treballs han mostrat els cultius en la fase exponencial, excepte Blasco *et al.* (1982), que mostren en la fase estacionària. Mullin *et al.* (1966) no proporcionen aquesta informació. Totes aquestes diferències metodològiques afecten a la dispersió dels resultats.

Les diferències en la intensitat de llum i en la disponibilitat de nutrients i temperatura dels cultius, afecten a l'absorció de nutrients, a la composició química bàsica de la cèl·lula i, en definitiva, a l'estat fisiològic, que determina la relació C : N : P en el fitoplàncton. A tot això cal sumar-hi diferències intra- i interespecífiques (Ketchum, 1947; Strathmann, 1967; i altres citades al principi de la discussió dels resultats). Per exemple, les diferències en la concentració de C per unitat de volum en flagel·lats sembla estar relacionada amb la presència i composició de la teca i amb el material que emmagatzema (Verity *et al.*, 1992), és a dir, amb característiques pròpies de l'espècie o del grup. També s'han vist diferències en la pendent i el valors a l'origen de la relació C / volum entre dinoflagel·lades tecades i atecades, i entre fototròfiques i heterotròfiques, tot i que la falta de significació estadística no va ser conclouent degut a la baixa potència del test estadístic aplicat (Menden - Deuer i Lessard, 2000).

Normalment els processos metabòlics depenen de la mida cel·lular amb la fórmula $m = aV^b$, on m és el metabolisme, V el volum i a i b són constants empíriques (Bertalanffy, 1964). Normalment b és 0,75 (Schmidt - Nielsen, 1970). En les diatomees d'aquest estudi la pendent resultant entre la quantitat de C i el volum s'apropa a aquest valor (0,78), mentre que la pendent per a totes les cèl·lules del plàncton s'allunya d'aquesta norma (Fig. 5.2 i Taula 5.4). Si s'ha trobat que aquesta relació es compleix per a un grup del plàncton estudiat individualment, podria ser que fos certa per a cada grup en particular, de manera que la ordenada a l'origen diferenciaria els grups, al ser la pendent la mateixa. Altres investigadors proposen que s'haurien d'ajustar regressions per grups de mides, ja que no creuen que una regressió lineal sigui la que millor s'ajusta a les dades (Verity *et al.*, 1992).

Altres elements cel·lulars, a part de C, també poden variar dins de la mateixa espècie. Per exemple : (1) les diatomees molt velles i mortes tenen diferents quantitats de ions mono- i divalents que les cèl·lules vives (van der Hoek *et al.*, 1995); (2) en diatomees també es creu que els ions de Na⁺, K⁺ i Cl⁻ són activament incorporats i excretats de les cèl·lules com a mecanisme fisiològic per a regular la flotabilitat (van der Hoek *et al.*, 1995); (3) canvis en la concentració de clorofil·la provocats per la quantitat de llum i la disponibilitat de nutrients (Riemann *et al.*, 1989; Latasa, 1995) faran variar les quantitats de Mg i N intracel·lulars; (4) la quantitat de P serà més elevada en cèl·lules que estiguin creixent activament, ja que el P és un element majoritari en àcids nucleics (Heldal *et al.*, 1996b; Klausmeier *et al.*, 2004); (5) en situacions de limitació per la disponibilitat de nutrients (nitrat i fosfat), la quantitat de C augmentarà al fabricar-se més compostos carbonatats, com glicògen i lípids, i alhora es reduirà el contingut de N i P al disminuir la síntesi de proteïnes i àcids nucleics (Heldal *et al.*, 1996b; Margalef, 1998); (6) en condicions de limitació de Si, les diatomees poden fabricar frústuls més primers per a continuar creixent (Canfield *et al.*, 2005).

Afegides a aquestes variacions intraespecífiques, es poden detectar diferències entre grups del fitoplàncton estudiats (Figures 5.2 i 5.3 i Taula 5.6). Els resultats d'aquest treball confirmen estudis previs que descriuen que les dinoflagel·lades contenen més quantitat de C per unitat de volum que les diatomees (Taula 5.6). Es creu que aquesta diferència és deguda a la presència de vacuoles en diatomees, que poden ocupar proporcions molt elevades del volum cel·lular, i al fet que les estructures externes no estan constituïdes per C, sinó per Si (Strathmann, 1967; Taylor, 1980; Moal *et al.*, 1987; Round *et al.*, 1990; Menden – Deuer i Lessard, 2000; Montagnes i Franklin, 2001). En altres grups de protistes planctònics la relació C / volum és similar a la de dinoflagel·lades (Menden – Deuer i Lessard, 2000). Menden – Deuer i Lessard (2000) proposen que només existeixen diferències entre diatomees i dinoflagel·lades a partir de 3000 µm³ de volum. Segons els nostres resultats, aquesta diferència també es manté, en mostres provinents de la natura, per sota de 3000 µm³ (Fig. 5.2, log 3000 = 3,5). En general, els valors de concentració de C obtinguts en cèl·lules provinents del camp semblen menors que les cèl·lules cultivades d'igual volum, tant per diatomees com per dinoflagel·lades. Aquesta tendència també s'ha vist en bacteris, on la massa seca és fins un ordre de magnitud més alt en bacteris cultivats que en nadius dels fiords de Noruega (Heldal *et al.*, 1996a).

L'elevada concentració intracel·lular de N en diatomees podria tenir dues causes : en primer lloc, les diatomees són capaces d'emmagatzemar N, principalment a l'espai vacuolar, ja que en cultius on els nutrients s'havien esgotat, s'ha observat que les diatomees encara poden créixer algunes generacions gràcies a les reserves de nutrients (nitrat i fosfat) intracel·lulars (Prézélin, 1982; Rosen i Lowe, 1984; Madariaga, 1992; Margalef, 1998). La concentració elevada de N també podria estar emmagatzemada en forma de pigments (Prézélin, 1982; Rosen i Lowe, 1984; Falkowski *et al.*, 1989; Lewitus i Caron, 1990), ja que cada molècula de clorofil·la conté 4 àtoms de N. En aquest treball, les diatomees amb més N per unitat de volum, *Pleurosigma* sp., *Thalassiosira* sp. i la diatomea cèntrica no identificada, també contenen més Mg (element present en la clorofil·la), però no necessàriament altres elements, com P, S, Na i Cl (Taula 5.3), reforçant aquest argument.

L'absència de diferències en la concentració de Mg en ambdós grups (Taula 5.6) també podria ser un reflex de les estratègies tròfiques de les espècies estudiades : les diatomees analitzades són autotròfiques, mentre que les dinoflagel·lades són auto- (*A. minutum*, *Scropsiella* sp. i *Prorocentrum* sp.), mixo- (*Dinophysis* sp. i *Ceratium* sp.) i heterotròfiques (*Protoperdinium* sp.) (la informació tròfica per a varis gèneres i espècies presents a la Mar Catalana es pot trobar a Vila i Masó, 2005). Si repetim el test estadístic amb les espècies autotròfiques, els resultats només es repeteixen quan comparem les diatomees amb *Prorocentrum* sp. (ANOVA no paramètrica, p > 0,10), ja que les cèl·lules d'*A. minutum* i *Scropsiella* sp. tenen una concentració elevada de Mg. Aquestes cèl·lules provenen del mostreig d'una proliferació algal en una fase de creixement exponencial (Anglès *et al.*, 2006). La quantitat de P per unitat de volum també és més alta que en

la resta de gèneres analitzats (Taula 5.2), indicant que les cèl·lules estan creixent activament (Heldal *et al.*, 1996b; Klausmeier *et al.*, 2004), ja que el P es troba en altes proporcions en àcids nucleics. Per tant, l'alta concentració de Mg podria ser tant conseqüència de la síntesi de clorofil·la degut a aquest creixement actiu (Riemann *et al.*, 1989), o degut a que l'alta concentració de cèl·lules de la proliferació disminueix la quantitat de llum a l'aigua (Falkowski i La Roche, 1991 i referències a l'interior; Latasa, 1995).

Per tant, en les mateixes condicions ambientals, les diatomees podrien tenir una quantitat similar o superior de Mg que les dinoflagel·lades. Juntament a la baixa concentració de C en diatomees, si assumim que la major part del Mg intracel·lular forma part de la molècula de clorofil·la (i si en rentar les cèl·lules hem perdut ions de Mg mòbils degut al xoc osmòtic, aquesta assumpció és encara més plausible), aquest resultat es troba en la mateixa línia que els treballs que descriuen una relació clorofil·la / C més alta en diatomees que en dinoflagel·lades, i una millor adaptació de les diatomees en condicions de baixa intensitat de llum (Langdon, 1988; Sommer, 1988). Amb cèl·lules en cultius (Latasa, 1995) i analitzant mostres naturals (Ríos *et al.*, 1998), també s'ha observat major proporció de clorofil·la en diatomees respecte altres grups (dinoflagel·lades : Latasa (1995); i altres autòtrofs : Ríos *et al.*, 1998). Ho *et al.* (2003) també remarquen l'alt contingut en Mg en diatomees (*Thalassiosira* sp., *Pseudo-nitzschia* sp. i *Dytilum* sp.).

Com a conseqüència de les diferents concentracions intracel·lulars de C, N i P en diatomees i dinoflagel·lades, les estequiometries resultants també són diferents. La relació C : N en dinoflagel·lades és superior i més pròxima a la de Redfield que en diatomees, amb més N i menys C per unitat de volum (Taula 5.9, Fig. 5.6). En dinoflagel·lades, els valors de C : N entre 12 i 14 pertanyen les cèl·lules recollides el maig a Barcelona (PUDEM 21). Elevats valors de C : N i C : P (com a mitjana, aquestes cèl·lules tenen C : P = 300) corresponen a situacions de limitació per nutrients, tal com hem observat en la estacions de mostreig a la que s'han recollit aquestes cèl·lules (Taula 5.1) on la concentració de nitrat, amoni i fosfat inorgànics dissolts són les més baixes de totes les estacions mostrejades.

El 87 % de les dades de N : P es troben dins dels rangs proposats per Klausmeier *et al.* (2004) : entre 8,2 i 45. La majoria de valors N : P baixos en dinoflagel·lades (Fig. 5.6) pertanyen a les mostres provinents d'Arenys de Mar (*A. minutum*, *Scropsiella* sp. i *Dinophysis* sp.), mostrejades en la fase de creixement de la proliferació massiva (Anglès *et al.*, 2006). En diatomees, l'elevada concentració de N fa que la relació N : P sigui superior en aquest grup que en dinoflagel·lades. La última columna de les diatomees de la gràfica N : P (Fig. 5.6) correspon a diatomees amb altes quantitats de Si per unitat de volum, que pot haver causat una subestimació de la quantitat de P. Valors extrems de N : P també es poden explicar per la acumulació del nutrient que no limita, i és per això important conèixer els productes d'emmagatzematge intracel·lulars específics en els diferents grups i / o espècies del plàncton (Geider i La Roche, 2002).

La relació C : P és molt variable, de manera que les dades no segueixen una distribució normal en cap dels dos grups del fitoplàncton estudiat. En diatomees, la baixa quantitat de C i P per unitat de volum respecte les dinoflagel·lades pot explicar en part que el valor nutricional d'algunes diatomees com a aliment per a zooplàncton pugui ser baix, independentment de la composició en biomolècules específiques de cada espècie (Jones i Flynn, 2005; Vargas *et al.*, 2006; Poulet *et al.*, 2007). Citant Moal *et al.* (1987), "un animal que ingereixi cèl·lules d'una diatomea gran (*Coscinodiscus waillesii*) en fase exponencial, hauria d'ingerir deu vegades el volum de material comparat amb una dieta de *Cryptomonas maculata* (cryptophyceae) per aconseguir la mateixa quantitat de C".

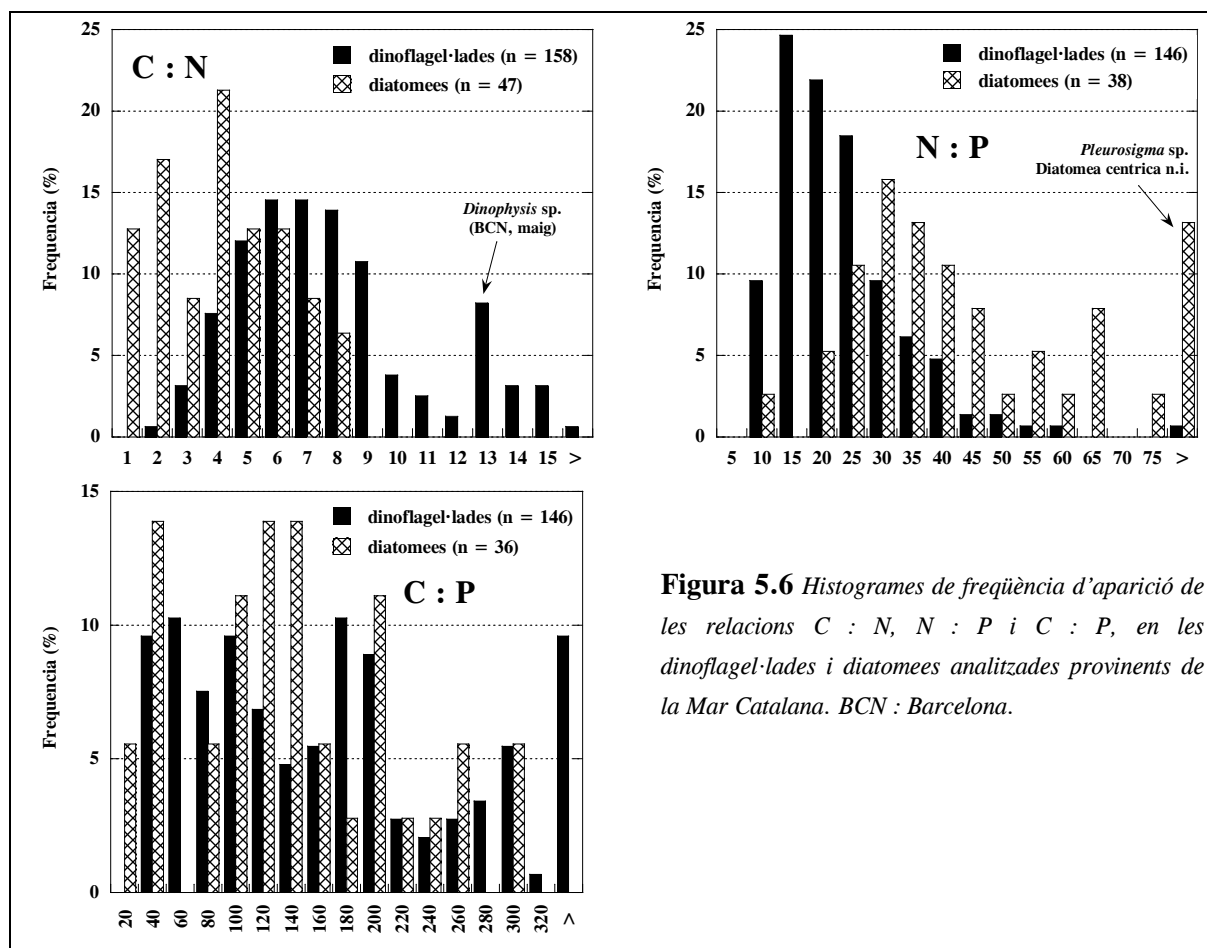


Figura 5.6 Histogrames de freqüència d'aparició de les relacions C : N, N : P i C : P, en les dinoflagel·lades i diatomees analitzades provinents de la Mar Catalana. BCN : Barcelona.

5.5 Conclusions i resum del capítol

En aquest capítol hem utilitzat la metodologia de preparació de mostres i de calibració determinades en el Capítol 4 per analitzar cèl·lules de fitoplàncton procedents de la Mar Catalana. S'ha analitzat cèl·lules de diatomees i dinoflagel·lades que pertanyen als gèneres més abundants en aquesta zona, identificant-les fins al nivell de gènere, ja que les condicions del microscopi en fer microanàlisi no permeten treballar amb una òptima resolució d'imatge.

La variació entre els elements Na, Cl i K és molt elevada, ja que el seu contingut depèn en gran mesura de l'eficiència del procés de rentat en la preparació de la mostra. El baix percentatge de cèl·lules en les que s'ha detectat Fe indica que aquest probablement està relacionat amb contaminació de la mostra, més que no pas reflexa el contingut intracel·lular d'aquest element. També es confirma la presència d'Al en els frústuls de les diatomees estudiades.

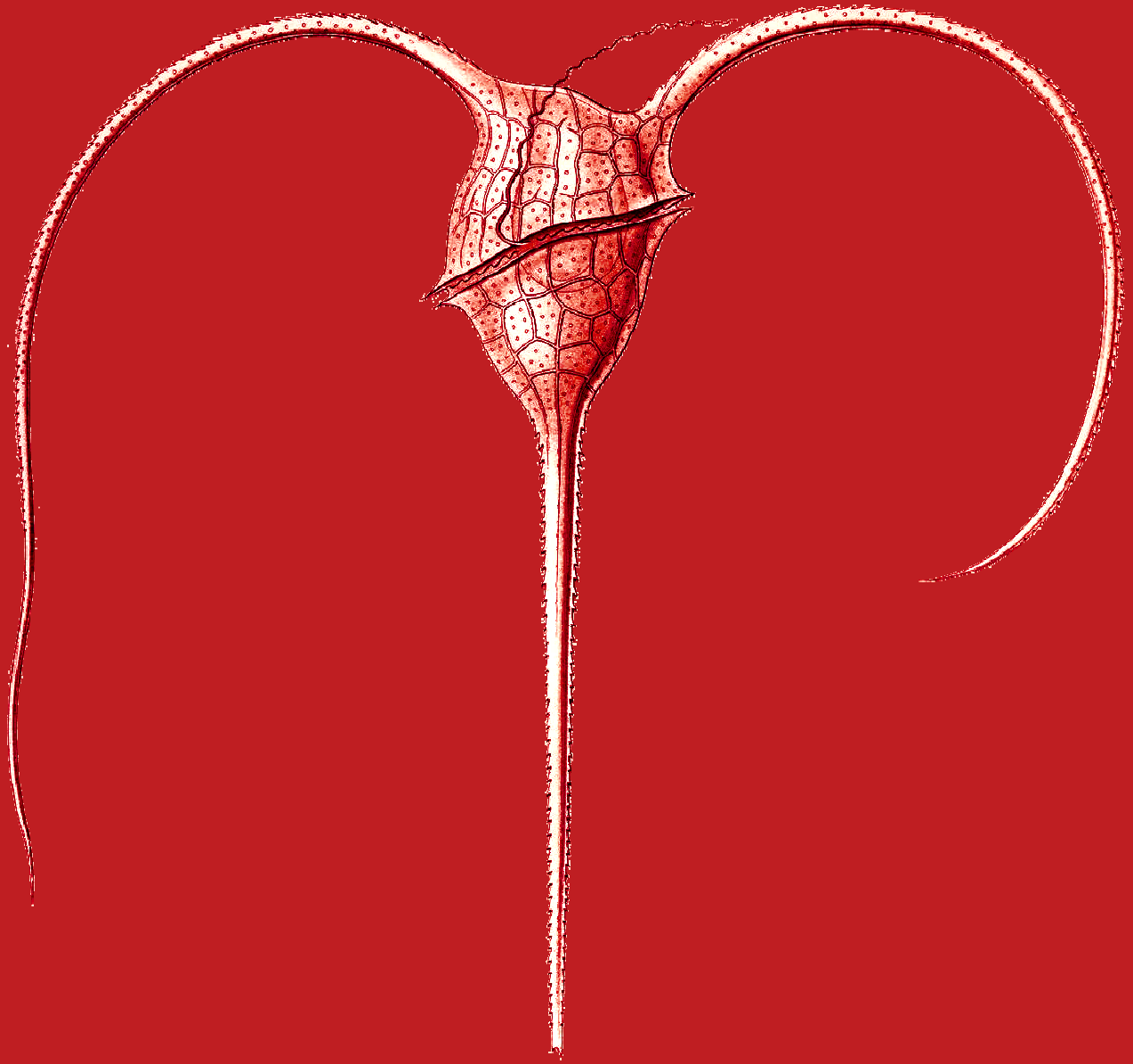
L'estudi de les concentracions per unitat de volum dels elements essencials, així com d'altres elements cel·lulars, és més útil que no pas estudiar les quotes cel·lulars (quantitat d'una determinada substància química en un organisme individual), ja que d'aquesta manera es redueix la variació donada per les diferències de mida entre els individus del mateix gènere. D'aquesta manera s'ha vist que les concentracions cel·lulars per unitat de volum de C, N, O, Mg, P, S i K, així com el pes sec total dels diferents gèneres analitzats són del mateix ordre de magnitud que les concentracions proporcionades per altres investigadors. També s'ha confirmat que les diatomees tenen menys C per unitat de volum que les dinoflagel·lades, degut a que construeixen el seu embolcall amb Si, en lloc d'altres components basats en el C, i també degut a la

presència d'una vacuola que pot ocupar una alta proporció d'espai citoplasmàtic (Strathman, 1967). La quantitat mitjana de C per cèl·lula és del 40 % (en diatomees, aquest valor s'obté sense tenir en compte el pes del frústul, que representa un 50 % del pes sec de la cèl·lula).

Les diferències entre diatomees i dinoflagel·lades també s'estenen entre altres elements, a part del C. Així, les dinoflagel·lades contenen més P, S i K per unitat de volum que les diatomees, tenint també major pes sec total. El fet que no existeixin diferències significatives entre les quantitats per unitat de volum de N i Mg pot ser degut a que la quantitat de clorofil·la per unitat de volum és més gran en aquest grup respecte les dinoflagel·lades, però també pot estar relacionat amb un major emmagatzematge de compostos nitrogenats en diatomees, per exemple, a la vacuola.

Com a conseqüència de les diferents quantitats de C, N i P per unitat de volum, l'estequiometria entre aquests elements és diferent entre diatomees i dinoflagel·lades. En ambdós grups, la relació N : P és més alta (N : P = 20 en dinoflagel·lades i 45 en diatomees) que la proposada per Redfield *et al.* (1963) per a plàncton (N : P = 16). La relació en conjunt entre aquests elements es tractarà amb més detall al capítol següent, en comparar aquests valors amb els trobats en aigües profundes a la Mar Catalana.

A l'hora d'interpretar els resultats del contingut cel·lular i de l'estequiometria en cèl·lules del fitoplàncton, és important conèixer les condicions en què es troben els organismes analitzats. L'anàlisi individual dut a terme en aquest treball, al permetre identificar els organismes que s'analitzen, permet millorar el coneixement dels mecanismes que expliquen variacions intra- i interespecífiques de concentració d'elements, en relació a la fisiologia de l'organisme i en relació amb canvis en el medi ambient, especialment en la disponibilitat de nutrients.



Capítol 6.

Relació entre la distribució de
nutrients i oxigen dissolt
i la composició elemental
del fitoplàncton a la Mar Catalana
(N – O Mar Mediterrània)

Capítol 6. Relació entre la distribució de nutrients i oxigen dissolt i la composició elemental del fitoplàncton a la Mar Catalana (N – O Mar Mediterrània)

En aquest capítol es relaciona la distribució de nutrients i l'oxigen dissolt a la mar i la composició elemental del fitoplàncton. Tot i que es un capítol de discussió dels resultats dels capítols anteriors, es presenten nous càlculs : la composició química de la matèria que es remineralitza a la mar i la de les cèl·lules del fitoplàncton, així com les relacions entre els àtoms de N, P i Si en el fitoplàncton, a partir de regressions lineals. Aquests càlculs s'han reservat per aquest capítol per major claredat, de manera que es poden comparar directament els dos ambients (intracel·lular i en aigües profundes), fins ara estudiats separatament. Un cop conegudes les distribucions de nutrients (Cap. 2 i 3) i la composició dels organismes (Cap. 5), s'ha estudiat la relació que hi ha entre aquesta i (1) la variació estacional en capes intermèdies (apartat 6.1) i (2) l'estequiometria en capes profundes (apartat 6.2).

6.1 Relació entre la composició química del fitoplàncton i l'estacionalitat de les concentracions de nutrients i oxigen dissolt a la capa intermèdia (200 – 600 m) de la Mar Catalana

A la Mar Catalana, es pot considerar que la remineralització de la matèria orgànica es dona majoritàriament per sobre de 500 – 600 m, profunditat a partir de la qual les concentracions de fosfat i nitrat són aproximadament constants (Cap. 2, Figures 2.1, 2.2). Tanmateix, existeixen variacions estacionals en les concentracions mitjanes d'aquestes variables i de la densitat de l'aigua entre 200 i 600 m de profunditat (Cap. 3, Fig. 3.6). La diferència estacional en el valor de la densitat només és estadísticament significativa a l'hivern com a conseqüència de moviments i barreja de diferents masses d'aigua, de manera que les baixes concentracions mitjanes entre 200 i 600 m dels nutrients en aquesta estació de l'any es poden explicar en part per dilució amb la capa d'aigua superficial.

El fet que les variacions estacionals de diferents nutrients i oxigen dissolt a la capa intermèdia segueixin el mateix patró que les variacions dels valors de densitat i salinitat (Taula 3.2), evidencia l'existència d'algun canvi estacional en les característiques hidrogràfiques de la massa d'aigua intermèdia. Aquests canvis podrien estar relacionats amb diferents velocitats de circulació o diferents recorreguts preferents de l'aigua llevantina, que és la massa d'aigua que ocupa aquesta franja de profunditats, abans d'arribar a la Mar Catalana, i que causen variacions en la salinitat i en la concentració de nutrients. La Figura 6.1 mostra les fluctuacions en la capa intermèdia (de 200 a 600 m) de les concentracions mitjanes d'AOU en relació amb la variació en la concentració superficial (mitjana de 0 a 100 m) de clorofil·la *a*. Les variacions de fosfat, nitrat, amoni i silicat segueixen el mateix patró que l'AOU (Cap. 3, Fig. 3.6).

Paral·lelament a canvis estacionals en la hidrografia, en aquest apartat s'explora si les variacions en les concentracions de nutrients a la capa intermèdia també es poden correspondre a variacions estacionals en la composició elemental de la matèria orgànica que sedimenta des de les capes superficials (Redfield, 1934).

L'estequiometria d'un organisme és el resultat de la combinació dels àtoms que formen part de les diferents biomolècules (àcids nucleics, proteïnes, lípids i hidrats de carboni) que el constitueixen. Per això, s'ha calculat la proporció de biomolècules a l'interior de les cèl·lules de diatomees i de dinoflagel·lades de la

Mar Catalana que han estat analitzades (Cap. 5) amb un model de Fraga i Pérez (1990). Els resultats permeten estudiar les diferències entre els dos grups d'organismes i respecte les condicions ambientals en el moment del mostreig. A continuació s'han calculat les proporcions de biomolècules que es remineralitzen entre 200 i 600 m de profunditat amb el model d'Anderson (1995), en aquelles estacions de l'any en què també hi ha una disminució de clorofil·la superficial (hivern – primavera i estiu – tardor, Fig. 6.1); i s'han comparat les diferències entre la desaparició de clorofil·la *a* a la capa superficial i l'augment de la AOU entre hivern i primavera i entre tardor i estiu. Per últim, s'ha relacionat la variació en la composició química de la matèria que es remineralitza a la capa intermèdia amb la composició química i elemental del fitoplàncton.

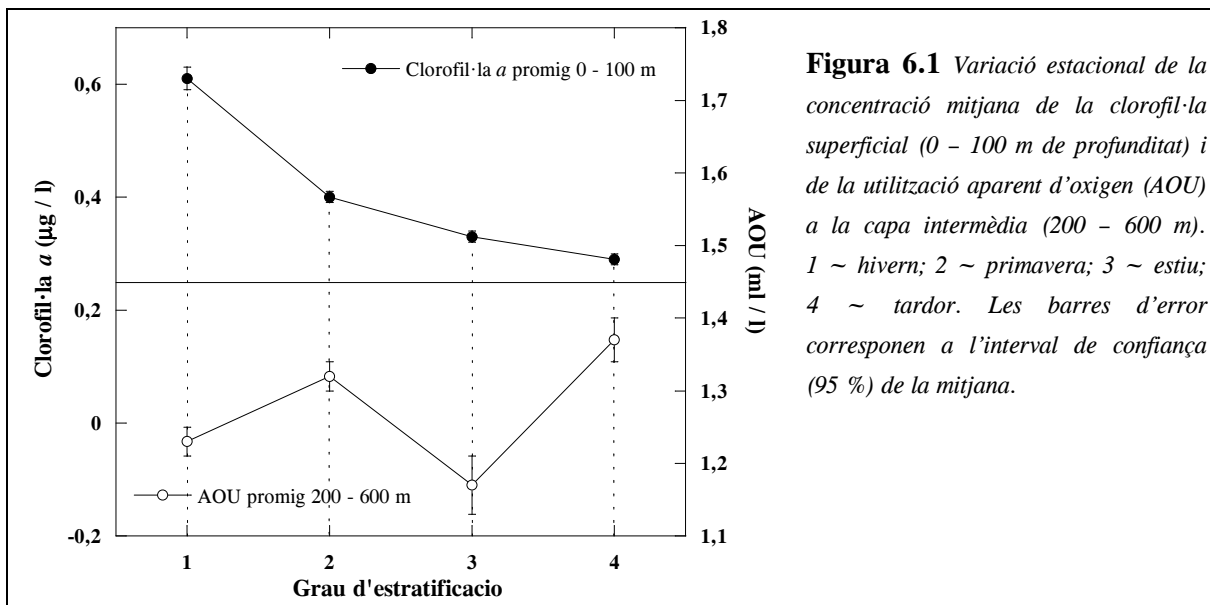


Figura 6.1 Variació estacional de la concentració mitjana de la clorofil·la superficial (0 – 100 m de profunditat) i de la utilització aparent d'oxigen (AOU) a la capa intermèdia (200 – 600 m). 1 ~ hivern; 2 ~ primavera; 3 ~ estiu; 4 ~ tardor. Les barres d'error corresponen a l'interval de confiança (95 %) de la mitjana.

6.1.1 Composició química del fitoplàncton

Com ja s'ha introduït anteriorment, l'estequiometria d'un organisme és el resultat de la combinació dels àtoms que formen part de les diferents biomolècules que el constitueixen. Així, les diferents estequiometries C : N : P trobades en diatomees i dinoflagel·lades a la Mar Catalana (Cap. 5) responen a diferents composicions intracel·lulars en biomolècules, és a dir, a la diferent proporció d'àcids nucleics, proteïnes, lípids i hidrats de carboni de què estan formades les cèl·lules. Aquestes biomolècules formen el 97 % de la biomassa, essent el 3 % restant format per clorofil·les, xantofil·les i esteroides (Fraga i Pérez, 1990).

Gràcies al model desenvolupat per Fraga i Pérez (1990), la composició elemental del fitoplàncton, obtinguda amb microanàlisi es pot convertir a composició química (contingut en biomolècules). Algunes característiques d'aquest model són : (1) les proteïnes inclouen també les clorofil·les, per la similitud entre les seves fórmules elementals; (2) els hidrats de carboni majoritaris en fitoplàncton són hexoses, i també inclouen en aquest grup els sucres de la fracció dels glucolípid; (3) la fracció de lípids inclou els triglicèrids de reserva i els diglicèrids dels glucolípid, així com esterols i carotenoides (fucoxantina i peridinna); i (4) el grup de compostos fosfatats (també referits com a àcids nucleics en general) inclou, a més dels àcids nucleics, el fòsfor lliure, nucleòtids, fosfolípids i fosfoproteïnes.

La fórmula molecular i les equacions per a calcular les quantitats de cada biomolècula es troben a la Taula 6.1. La metodologia clàssica per obtenir els valors de C, H, N, O i P consisteix en acumular plàncton, per centrifugació o filtració, i assecar-lo abans de ser analitzat. Com que juntament amb el plàncton també

queda retinguda la sal de l'aigua, i aquesta és molt higroscòpica, es considera que en els anàlisis existeix una sobreestimació d'H i O, i per això s'afegeix una fracció "d'aigua" per corregir-ho (Fraga i Pérez, 1990). En dades provinents de microanàlisi podem considerar que les cèl·lules es troben deshidratades, ja que la quantitat de sal és molt baixa quan és present, de manera que s'ha considerat que la fracció d'aigua és 0. A partir d'aquest conjunt d'equacions del model de Fraga i Pérez (1990), s'ha calculat les proporcions de les diferents biomolècules en les cèl·lules de plàncton analitzades (Taula 6.2). L'ordre per calcular les quantitats de les diferents biomolècules és el següent : en primer lloc, a partir de la quantitat de P es calculen els compostos fosfatats (equació 5); a continuació s'obtenen les proteïnes a partir dels compostos fosfatats i de la quantitat de N (equació 4). Els hidrats de carboni i els lípids s'obtenen amb les proporcions anteriors (compostos fosfatats i proteïnes) i les quantitats de C i O (equacions 1 i 3).

Taula 6.1 Fórmula elemental mitjana per cada un dels grans grups de biomolècules, i fórmules per a calcular les seves quantitats (en g) a partir de la composició elemental (en àtoms) del plàncton (Fraga i Pérez, 1990). *c, h, o, n i p* són les quantitats en àtoms d'aquests elements. "Agu" es refereix a la fracció d'aigua de la mostra que no pertany al plàncton.

Biomolècula	Fórmula molecular	Pes de la fórmula (g)
Proteïnes (Prt)	$C_{148}H_{225}O_{44}N_{40}S$	3300,7
Hidrats de carboni (Hic)	$C_{17}H_{28}O_{14}$	456,4
Lípids (Lip)	$C_{53}H_{89}O_6$	822,3
Àcids nucleics (Fos)	$C_{45}H_{76}O_{31}N_{12}P_5$	1436,0

Càlcul de les quantitats (en g) de biomolècules a partir de les quantitats (en àtoms) de C, H, O, N i P

$$c \cdot 10^3 = 44,8 \text{ Prt} + 37,2 \text{ Hic} + 64,5 \text{ Lip} + 31,3 \text{ Fos} \quad (1)$$

$$h \cdot 10^3 = 69,0 \text{ Prt} + 61,3 \text{ Hic} + 108,2 \text{ Lip} + 52,9 \text{ Fos} + 111,0 \text{ Agu} \quad (2)$$

$$o \cdot 10^3 = 13,9 \text{ Prt} + 30,7 \text{ Hic} + 7,3 \text{ Lip} + 21,6 \text{ Fos} + 55,5 \text{ Agu} \quad (3)$$

$$n \cdot 10^3 = 12,1 \text{ Prt} + 8,4 \text{ Fos} \quad (4)$$

$$p \cdot 10^3 = 3,48 \text{ Fos} \quad (5)$$

Per a les diatomees s'ha eliminat l'O que forma part del frústul, considerant que només el 7,5 % de l'O analitzat pertany al citoplasma (aquest valor correspon a la mitjana d'O calculada en diatomees sense tenir en compte el pes del frústul, Cap. 5, Taula 5.8). Degut a aquesta correcció, en algunes diatomees la quantitat de carbohidrats o lípids resultant ha estat negativa, i l'hem convertit a 0 per posteriorment poder calcular les proporcions de cada grup de biomolècules. Per últim, s'ha recalculat la proporció de les biomolècules tenint en compte la proporció en cada cèl·lula que suposa el frústul (Cap. 5, Taula 5.8).

En general, en ambdós grups del plàncton, les proporcions de les quatre biomolècules (excepte carbohidrats en les diatomees) respecte el pes sec de l'organisme s'ajusten a les estimes que han fet altres investigadors (Taula 6.2) : segons Fraga i Pérez (1990), la composició mitjana del fitoplàncton és 41 % de proteïnes, 34 % d'hidrats de carboni, 15 % de lípids i 10 % d'àcids nucleics i altres compostos fosfatats. Geider i La Roche (2002) proposen, a partir de d'anàlisi de cèl·lules en cultius on no hi ha limitació per nutrients, que la fracció proteica ocupa entre el 30 i el 60 % del total; els carbohidrats un 10 %, però poden arribar fins al 50 % quan els nutrients escassegen; els lípids representen un 17 % en cloròfites i fins un 24,5 % en diatomees; i els àcids nucleics entre un 2,5 i un 13 %. Moal *et al.* (1987) calculen que les proteïnes suposen entre un 40 i un 70 % del total i els carbohidrats entre un 20 i un 30%. Cal tenir en compte que en el model de Fraga i Pérez (1990), la proporció de proteïnes s'estima a partir dels àtoms de N de la molècula que

s'està remineralitzant i, en el cas que aquest N estigui essent emmagatzemat dins de la cèl·lula, la quantitat de proteïnes resulta sobreestimada.

Els resultats indiquen que les dinoflagel·lades contenen més compostos fosfatats, proteïnes i carbohidrats que les diatomees (Taula 6.2). Els compostos fosfatats són menors en diatomees (ANOVA; $p < 0,01$; $n = 206$), ja que es calculen a partir de la quantitat de P, que ja havíem trobat que era menor en diatomees que en dinoflagel·lades (Cap. 5, Taula 5.6). Per altre part, les dinoflagel·lades tenen més quantitat de carbohidrats (ANOVA; $p < 0,01$; $n = 206$) degut a la teca de cel·lulosa que les envolta, tal com també troben Geider i La Roche (2002). En diatomees, probablement degut a l'error comès en estimar l'O del citoplasma respecte el del frústul, la quantitat de carbohidrats resulta molt baixa o negativa. La proporció de proteïnes, la més elevada de totes les biomolècules (Parsons *et al.*, 1961), també és menor en diatomees (33,0 %) que en dinoflagel·lades (40,5 %) (ANOVA; $p < 0,01$; $n = 206$), tal com han trobat altres investigadors comparant diatomees amb altres grups del plàncton (Criptofícies, Dinofícies, Clorofícies i Primnesiofícies) (Moal *et al.*, 1987). No existeixen diferències estadísticament significatives (ANOVA; $p = 0,45$; $n = 206$) en les proporcions de lípids entre les diatomees (12,3 %) i les dinoflagel·lades (15,9 %) estudiades.

Taula 6.2 Proporció (mitjana \pm desviació estàndard) dels quatre principals grups de biomolècules en les cèl·lules del plàncton de la Mar Catalana. El grup de les proteïnes inclou la clorofil·la i els lípids no inclouen els fosfolípids. En negreta : mitjana per a totes les cèl·lules analitzades de cada grup. n : nombre de dades. BCN : Barcelona.

Espècie o gènere	n	% Compostos fosfatats	% Proteïnes + clorofil·la	% Lípids	% Hidrats de carboni
<i>Alexandrium minutum</i> (Arenys, març)	16	19,2 \pm 7,0	39,1 \pm 6,0	6,7 \pm 11,1	35,0 \pm 13,2
<i>Scropsiella</i> sp. (Arenys, març)	4	17,5 \pm 5,3	48,6 \pm 6,1	0,0 \pm 0,0	33,9 \pm 8,8
<i>Dinophysis</i> sp. (Arenys, març)	26	9,6 \pm 2,3	38,4 \pm 4,9	4,8 \pm 10,9	47,3 \pm 11,2
<i>Dinophysis</i> sp. (Blanes, maig)	2	8,0 \pm 5,9	37,6 \pm 1,7	10,5 \pm 14,9	43,8 \pm 7,3
<i>Dinophysis</i> sp. (BCN, maig)	14	5,2 \pm 2,1	29,2 \pm 1,6	44,9 \pm 7,4	20,7 \pm 8,5
<i>Ceratium furca</i> (Blanes, maig)	11	5,5 \pm 3,2	47,5 \pm 4,5	2,6 \pm 5,2	44,4 \pm 6,4
<i>Ceratium fusus</i> (BCN, maig)	1	5,8	56,1	20,0	18,1
<i>Protoperdinium</i> sp. (Arenys, març)	2	6,7 \pm 4,6	23,9 \pm 0,3	67,9 \pm 2,3	1,4 \pm 2,0
<i>Protoperdinium</i> sp. (Blanes, maig)	70	9,4 \pm 5,6	40,5 \pm 4,6	10,2 \pm 13,0	39,8 \pm 13,7
<i>Protoperdinium</i> sp. (BCN, maig)	6	5,9 \pm 1,7	32,0 \pm 1,7	43,8 \pm 13,1	18,3 \pm 14,6
<i>Prorocentrum</i> sp. (Blanes, maig)	1	4,1	42,7	9,0	44,2
<i>Prorocentrum</i> sp. (BCN, maig)	5	5,7 \pm 2,1	26,5 \pm 2,8	46,2 \pm 5,9	21,5 \pm 5,0
DINOFLAGEL·LADES	158	9,0 \pm 5,3	40,5 \pm 8,8	15,9 \pm 16,7	34,6 \pm 10,9
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, gener)	19	3,8 \pm 1,3	34,0 \pm 3,6	17,5 \pm 9,4	0,0 \pm 0,0
<i>Chaetoceros</i> sp. (Blanes, maig)	10	5,5 \pm 3,8	37,7 \pm 10,1	22,0 \pm 15,9	0,0 \pm 0,0
<i>Chaetoceros</i> sp. (BCN, maig)	2	5,5 \pm 1,0	49,7 \pm 1,6	9,7 \pm 2,1	0,0 \pm 0,0
<i>Diatomea bentònica</i> (Arenys, març)	1	2,0	35,6	3,9	0,0
<i>Diatomea cèntrica</i> (BCN, gener)	1	0,8	23,4	0,0	0,0
<i>Diatomea pennada</i> (BCN, maig)	1	1,3	24,6	0,0	0,0
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (Blanes, maig)	3	2,1 \pm 0,7	25,4 \pm 11,4	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (BCN, maig)	1	3,7	52,2	7,4	0,0
<i>Pleurosigma</i> sp. (BCN, gener)	4	0,6 \pm 0,8	15,4 \pm 16,1	0,8 \pm 1,5	0,1 \pm 0,2
<i>Rhizosolenia</i> sp. (Blanes, maig)	3	4,5 \pm 0,8	43,5 \pm 8,6	1,3 \pm 2,2	0,0 \pm 0,0
<i>Thalassiosira</i> sp. (BCN, gener)	3	1,8 \pm 0,8	19,6 \pm 5,1	0,4 \pm 0,7	0,0 \pm 0,0
DIATOMEES	48	3,6 \pm 2,4	33,0 \pm 11,3	12,3 \pm 12,7	0,0 \pm 0,1

Però més enllà de diferències entre els dos grups, també es poden observar diferències en les proporcions de les diferents biomolècules dins dels mateixos grups. Aquestes diferències poden explicar-se per les diferents condicions ambientals en el moment del mostreig. Els mostrejos de Barcelona al gener (Pudem 18) i d'Arenys de Mar al març (Cap. 5, Taula 5.1), per la T superficial de l'aigua i el mes de l'any (Cap. 1, Taula 1.5), així com la concentració de nutrients i de clorofil·la, es van fer en condicions semblants a l'hivern : absència d'estratificació i alta concentració de nutrients i clorofil·la. En canvi, el mostreig realitzat a Barcelona el maig (Pudem 21) correspon a condicions de primavera, probablement amb una lleugera estratificació, i concentració de clorofil·la i nutrients més baixa que a l'hivern. En el mostreig de Blanes, tot i que per la temperatura superficial també correspondria a condicions de primavera, l'alta concentració de clorofil·la indica l'existència d'un creixement actiu de fitoplàncton, segurament associat a una entrada de nutrients des del riu Tordera o per resuspensió (Guadayol, 2007). Per tant, aquesta estació seria similar a una situació de finals d'hivern – principis de primavera, quan la concentració de clorofil·la encara és elevada però comencen a esgotar-se els nutrients degut tant al començament de l'estratificació de la columna d'aigua, com al seu consum per part del plàncton.

Les cèl·lules d'*A. minutum* i *Scropsiella* sp., provinents d'una proliferació algal massiva al port d'Arenys de Mar, són les que tenen les proporcions de compostos fosfatats més altes de totes les dinoflagel·lades estudiades, i la proporció de proteïnes també és alta (cal recordar que aquesta fracció inclou la clorofil·la) (Taula 6.2). Les cèl·lules de *Dinophysis* sp. provinents d'Arenys i Blanes contenen major proporció de proteïnes i àcids nucleics que les mostrejades el maig davant de Barcelona, que contenen major proporció de lípids (ANOVA; $p < 0,01$; $n = 42$). En *Protoperdinium* sp. (ANOVA; $p < 0,01$ per lípids i proteïnes i $p = 0,13$ per compostos fosfatats; $n = 76$) i *Prorocentrum* sp. també es repeteix aquest patró, excepte en la quantitat de compostos fosfatats. En diatomees aquestes diferències en la composició química no es poden apreciar de manera tant evident, ja que la majoria de valors de lípids i carbohidrats són negatius o nuls degut a l'error comès en estimar la proporció d'O del citoplasma.

Aquestes diferències en la proporció intraespecífica de biomolècules són consistents amb altres estudis que indiquen que les cèl·lules que estan creixent activament es caracteritzen per tenir major proporció de proteïnes i àcids nucleics (Geider i La Roche, 2002). En canvi, quan els nutrients escassegen, la proporció de proteïnes i pigments decreix i augmenta la quantitat intracel·lular de productes estructurals i d'emmagatzematge d'energia (Antia *et al.*, 1963; Moal *et al.*, 1987 i referències a l'interior; Taguchi *et al.*, 1987; Margalef, 1998). Lípids i carbohidrats (en forma de crisolaminaran en diatomees i com a midó en dinoflagel·lades) són un producte d'emmagatzematge usual d'energia en ambdós grups del plàncton (Van der Hoek *et al.*, 1995).

Els resultats indiquen doncs que els diferents grups del plàncton estudiats contenen diferents proporcions de biomolècules, essent més elevades en dinoflagel·lades que en diatomees. A més, les proporcions de biomolècules poden variar dins dels mateixos grups segons l'estat fisiològic de la cèl·lula en resposta a les condicions ambientals, de manera que en condicions que afavoreixen el creixement les proporcions d'àcids nucleics i proteïnes augmenten, mentre que en condicions de limitació del creixement, per la baixa disponibilitat de nutrients (nitrat i fosfat), augmenten les proporcions intracel·lulars de lípids i carbohidrats.

6.1.2 Relació entre la remineralització de biomolècules a la capa intermèdia i la composició química del fitoplàncton

La composició elemental de la matèria orgànica que sedimenta i la proporció en biomolècules (excepte àcids nucleics) que representa la seva oxidació completa es pot calcular utilitzant el model d'Anderson (1995) a partir de la quantitat de nutrients remineralitzats i l'oxigen utilitzat, tal com ja s'ha explicat al Capítol 3. Per estudiar quines biomolècules s'estan remineralitzant diferencialment, s'ha aplicat el model d'Anderson (1995) a les quantitats resultants de restar els mols de fosfat, nitrat, AOU i C respirat (calculat segons la relació d'Anderson i Sarmiento (1994) : $-O_2 / C = 170 / 119$) entre hivern i primavera i entre estiu i tardor, corresponents a les èpoques on coincideix que hi ha pèrdua de clorofil·la a la capa superficial i augment de la remineralització a la capa intermèdia (Fig. 6.1). També s'ha fet aquest càlcul amb el model de Fraga i Pérez (1990), per poder comparar els resultats del model d'Anderson (1995) amb la composició química del fitoplàncton, calculada amb aquest model (Taula 6.3).

Taula 6.3 Proporció de biomolècules que es remineralitzen entre dues estacions de l'any consecutives, calculades segons Anderson (1995) i Fraga i Pérez (1990). Prot : proteïnes; Lip : lípids; Ch : carbohidrats; Fos : compostos fosfatats; 1 ~ hivern; 2 ~ primavera; 3 ~ estiu; 4 ~ tardor.

Estació	-O ₂ / C / N / P	Anderson, 1994		Fraga i Pérez, 1990				
		% Prot	% Lip	% Ch	% Fos	% Prot	% Lip	% Ch
1 - 2	111 / 76 / 15 / 1	80,3	6,8	13,0	17,3	64,2	17,8	0,7
3 - 4	432 / 522 / 32 / 1	42,7	47,5	9,8	5,1	43,4	51,5	0,0

Comparant els resultats proporcionats per ambdós models (Taula 6.3), s'observa que el model d'Anderson tendeix a donar proporcions més altes que el model de Fraga i Pérez (1990), degut a que el primer no considera els àcids nucleics, que poden representar aproximadament un 10 % del total de biomolècules (< 7 % : Parsons *et al.*, 1984; 10 % : Fraga i Pérez, 1990; 2,5 - 13 % : Geider i La Roche, 2002). Tot i això, els resultats d'ambdós models mostren que la matèria orgànica que arriba a la capa intermèdia procedent de la capa fòtica i que és remineralitzada entre l'hivern i la primavera és més rica en proteïnes (i àcids nucleics) que la que és remineralitzada entre l'estiu i la tardor, essent comparativament més rica en lípids.

A l'hivern la disponibilitat de nutrients a les capes superiors és la més elevada de tot l'any (Cap. 2). Mentre hi hagi prou llum, les condicions per al creixement del fitoplàncton són les adequades, i per això la concentració de clorofil·la superficial també és la més elevada de tot l'any. A l'estiu, però, les concentracions superficials de nutrients són les més baixes de tot l'any, i el MPC, on hi ha la màxima biomassa de fitoplàncton, es troba en una profunditat situada al límit entre la llum i els nutrients. En aquestes condicions les cèl·lules es troben en condicions límits per al creixement.

Per tant, en condicions de creixement actiu per part del fitoplàncton (hivern), es remineralitzen més quantitat de proteïnes i àcids nucleics que en condicions de limitació per nutrients (estiu), on es remineralitzen més quantitat de carbohidrats i lípids. Aquests resultats són coherents amb la composició química del fitoplàncton trobada en l'apartat anterior, en les que, en un mateix gènere, les quantitats d'àcids nucleics i proteïnes eren més elevades quan hi havia disponibilitat de nutrients en el medi, mentre que les quantitats de lípids i carbohidrats eren més elevats quan la concentració de nutrients era més baixa. Els nostres resultats segueixen un esquema que es repeteix també a nivell d'ecosistema : les mostres de plàncton o de trampes de sediments provinents de zones riques en nutrients (Oceà Antàrtic), o més productives (a la Mar Mediterrània : Golf de Lleó) contenen majors concentracions de proteïnes respecte altres mostres provinents de zones més

pobres en nutrients (Mar d'Aràbia), o menys productives (a la Mar Mediterrània : Mar de Creta) on les proporcions de lípids i carbohidrats són comparativament més elevades (Danovaro *et al.*, 1999; Hedges *et al.*, 2002).

En canvi, els nostres resultats difereixen d'altres estudis realitzats en zones costaneres. La variació estacional del contingut en biomolècules de la matèria orgànica també ha estat estudiada en dues zones costaneres bastant somes : a Banyuls (Golf de Lleó) i a les Illes Medes (Costa Brava, Girona), localitats amb 25 i 20 m de fons respectivament (Rossi *et al.*, 2003; Rossi i Gili, 2005, 2007). A diferència del que hem trobat a mar obert, en estacions costaneres les concentracions de lípids, carbohidrats i proteïnes són més altes en els mesos de primavera i estiu que a la resta de l'any, mentre que especialment a la tardor, però també a l'hivern, la matèria que sedimenta té menys contingut orgànic. Aquesta diferència és explicada per la major quantitat d'aportacions de nutrients en aquestes zones durant tot l'any, des de rius i durant les riuades, particularment importants entre primavera – estiu, que a més a més afavoreixen la resuspensió de sediments i l'alliberació de nutrients remineralitzats a l'interior d'aquests sediments (Rossi i Gili, 2005).

6.1.3 Relació entre la estacionalitat de les concentracions de nutrients remineralitzats i la composició en espècies del fitoplàncton

Assumint que part de la clorofil·la que desapareix entre dues estacions de l'any consecutives és exportada a capes més profundes on es remineralitza totalment, s'observa que entre l'hivern i la primavera desapareix el 35 % de la clorofil·la superficial i incrementa el C remineralitzat en un 7 % (calculat segons la relació d'Anderson i Sarmiento (1994) : $-O_2 / C = 170 / 119$), mentre que entre l'estiu i la tardor desapareix un 12,4 % de la clorofil·la superficial i la quantitat de C augmenta en un 15 % entre 200 i 600 m de profunditat (Fig. 6.1).

Els resultats d'aquests càlculs indiquen que la matèria orgànica exportada entre l'hivern i la primavera és o bé més rica en clorofil·la (per cèl·lula o en biomassa autotròfica) o bé més pobre en C que la que es remineralitza entre l'estiu i la tardor. El grup del plàncton que compleix ambdues característiques segons els nostres resultats (Cap. 5) són les diatomees, i per tant, aquest seria el grup del plàncton més abundant en aquesta època de l'any en zones superficials de la Mar Catalana. Aquest resultat però té dues limitacions : (1) cal tenir en compte que la barreja de la columna d'aigua fins a 300 m de profunditat que s'ha observat durant l'hivern pot estar afavorint una entrada d' O_2 en aigües intermèdies que causaria una subestimació de l'AOU i, per tant, la quantitat de C que es remineralitza; i (2) la quantitat de clorofil·la en cèl·lules que creixen activament a l'hivern podria ser més elevada que en altres situacions (Riemann *et al.*, 1989; Estrada, 1991), i per tant, si la taxa de creixement dels organismes autotròfics disminueix entre hivern i primavera, no tota la clorofil·la que desapareix a la superfície implica una desaparició de biomassa.

En canvi, la riquesa en C de la matèria que sedimenta entre estiu i tardor respecte la que sedimenta entre l'hivern i la primavera, també trobada amb anàlisis de C orgànic particulat a la Mar Ligúrica, pot venir donada (1) per la abundància d'organismes més rics en C en el plàncton superficial, com ho són tots aquells que tenen una teca de cel·lulosa (per exemple, les dinoflagel·lades) o, en general, amb una estructura externa formada per C; (2) per l'acumulació intracel·lular de molècules riques en C (carbohidrats i lípids) (Copin – Montégut i Copin – Montégut, 1983) que segons els resultats d'aquest treball s'ha observat que són més abundants a l'estiu que a l'hivern (Taula 6.3); i (3) per la major proporció de material detrític, com paquets fecals, especialment rics en C (Mostajir *et al.*, 1998) en la matèria exportada.

Cal tenir en compte també que no tota la disminució de la clorofil·la que s'ha observat (Fig. 6.1) implica una pèrdua de matèria orgànica per sedimentació, ja que la major part de la producció planctònica és remineralitzada a la mateixa capa fòtica. Des de la superfície dels oceans s'exporta entre un 2 i un 20 % de la producció primària neta (Boyd i Trull, 2007), mentre que a la Mar Lígúrica (N - O Mar Mediterrània) s'ha estimat en 5 - 7 % anual amb trampes de sediments (Miquel *et al.*, 1994). No obstant, aquests últims investigadors van determinar que el flux de partícules des de la zona fòtica era més elevada en períodes de barreja vertical (hivern), i menor en èpoques d'estratificació de la columna d'aigua (estiu) (Miquel *et al.*, 1994). Els nostres resultats també són coherents amb el contingut en C orgànic particulat en les trampes de sediments de Miquel *et al.* (1994), que fou major a l'estiu respecte a l'hivern.

A més, no tot el C remineralitzat calculat només correspon a fitoplàncton (clorofil·la *a*) sinó que pot provenir d'altres organismes que sedimenten (agregats de fitoplàncton, paquets fecals, ...) i de la remineralització del DOC acumulat durant el període d'estratificació i que, en àrees oligotròfiques, és potencialment més important que el transport a través de la sedimentació de partícules (Copin - Montégut, 1988; Copin - Montégut i Avril, 1993; Arístegui *et al.*, 2002). Doval *et al.* (1999) que expliquen un major exportació de matèria rica en C a l'estiu en aigües de la Mar Catalana per l'acumulació de material orgànic dissolt recalitrant a la capa fòtica degut a un desajust entre la producció primària i el seu consum per part del zooplàncton. Aquesta acumulació de material orgànic ric en C (C : N ~ 15) a l'estiu també ha estat descrita a altres zones per Williams (1995). A la Mar Lígúrica s'han descrit majors abundàncies de partícules exopolimèriques transparents (TEP) a l'estiu, que a més també tenen major relació C : N (fins a 80) que les TEP d'altres estacions de l'any (C : N al voltant de 10) (Beauvais *et al.*, 2003).

La composició en espècies i en grups funcionals del fitoplàncton a la capa superficial de la Mar Catalana ha estat estudiada en moltes campanyes oceanogràfiques i en zones costaneres, així com en les mateixes campanyes les dades oceanogràfiques de les quals hem utilitzat en aquest treball (Cap. 2 i 3). Aquests estudis indiquen que la composició específica no és constant al llarg de l'any. Anteriorment en aquesta tesi s'ha introduït el mandala de Margalef (1978) on es proposa una relació entre les espècies de fitoplàncton i l'energia externa (representada com a turbulència) present en el medi. Així, les diatomees o les dinoflagel·lades (exceptuant els casos de proliferacions algals massives) dominen en el plàncton en condicions divergents (alta - baixa turbulència / alta - baixa disponibilitat de nutrients).

Segons el model proposat (mandala de Margalef, Fig. 3 de la Introducció), en condicions d'alta energia externa i alta disponibilitat de nutrients, corresponents a l'hivern quan la columna d'aigua es troba totalment barrejada fins a 300 m de profunditat (Cap. 3), els organismes que dominen són les diatomees. En condicions de baixa energia externa i poca disponibilitat de nutrients (estiu, màxima estratificació), els organismes més abundants són les dinoflagel·lades (exceptuant els casos de proliferacions algals massives). Així doncs, la successió de les poblacions de plàncton al llarg de l'any consistiria en hiverns amb alta biomassa fitoplanctònica dominada per diatomees (Margalef i Castellví, 1967; Estrada *et al.*, 1985; Travers, 1965; Delgado *et al.*, 1992; Tusseau *et al.*, 1997; Lévy *et al.*, 1998; Estrada, 1991, 1999; Agustí i Duarte, 2000), i estius dominats per dinoflagel·lades, cianobacteris i flagel·lats (Margalef i Estrada, 1987; Estrada, 1991, 1999). En general en condicions oligotròfiques el plàncton està dominat per organismes de mida petita (nano- i picoplanctònics), amb una major biomassa d'organismes heterotròfics i predomini de la xarxa tròfica microbiana (Cho i Azam, 1987, 1990; Delgado *et al.*, 1992; Latasa *et al.*, 1992; Gasol *et al.*, 1997; Arin *et al.*, 1999). Els resultats derivats de l'estudi de la relació entre la desaparició de clorofil·la superficial i la remineralització de C en capes intermèdies són doncs, coherents amb aquesta successió d'organismes.

Cal tenir en compte però, que la majoria de les observacions de l'hivern són a la zona costanera, que normalment és definida per la posició del front, mentre que a mar obert, a part de diatomees, també s'ha

descriu la dominància de *Phaeocystis* i altres cocolitoforals (Estrada, 1991, 1999). A més, aquesta successió estacional pot veure's localment alterada, especialment quan la columna d'aigua es troba estratificada, quan fenòmens relacionats amb la hidrologia de la Mar Catalana (aportacions des de rius, front permanent, remolins i altres fenòmens de mesoescala) posen els nutrients a disposició del fitoplàncton, apareixent en aquests casos, grups relacionats amb alta productivitat, com diatomees i cocolitoforals (Margalef i Estrada, 1987; Estrada, 1999).

6.2 Relació entre la composició elemental del fitoplàncton i l'estequiometria en aigües profundes de la Mar Catalana

L'estequiometria de les sals nutrients en aigües profundes de la Mar Catalana és igual a 22,5 (calculada en aigües situades per sota de 500 m de profunditat, Cap. 2). Aquesta relació és comparable amb la proporcionada en altres estudis, en els que sempre s'ha observat un valor superior al de la relació de Redfield ($N : P = 16$) a la Mar Mediterrània Occidental (Copin – Montégut i Copin – Montégut, 1983; Béthoux i Copin – Montégut, 1986, 1988; Béthoux *et al.*, 1998, 2002b; Moutin i Raimbault, 2002; Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003). A més, segons els resultats d'aquest estudi (Cap. 5), les diatomees i les dinoflagel·lades a la Mar Catalana, també tenen una relació mitjana de $N : P$ més alta que Redfield.

Amb l'objectiu de comparar l'estequiometria dels organismes amb l'estequiometria entre els nutrients en aigües profundes, en aquest apartat s'estudien les regressions lineals entre els mols de N i P en totes les cèl·lules estudiades i en els diferents grups, ja que segons Redfield (1934) la composició elemental del plàncton que sedimenta des de la capa fòtica és la que determina la relació entre el nitrat i el fosfat inorgànics dissolts a les aigües profundes. Puig que també es disposa de dades de silicat en aigües profundes, també s'ha comparat les relacions $Si : N$ i $Si : P$ en diatomees amb les trobades en aigües profundes de la Mar Catalana (Cap. 2).

L'estudi de les regressions lineals entre els elements C , N , Si i P fetes amb les cèl·lules de la Mar Catalana mostren una relació $N : P = 22,85$ ($n = 201$; $p < 0,01$) (Fig. 6.3 A). Per grups, aquesta relació és 30,15 per diatomees ($R^2 = 0,73$; $n = 39$; $p < 0,01$) i 22,65 per dinoflagel·lades ($R^2 = 0,47$; $n = 158$; $p < 0,01$). La relació $C : N$ és diferent entre diatomees (1,56; $R^2 = 0,70$; $n = 47$; $p < 0,01$) i dinoflagel·lades (6,02; $R^2 = 0,84$; $n = 148$; $p < 0,01$) (Fig. 6.3 B). La relació $C : P$ també és diferent per a diatomees (78,20; $R^2 = 0,40$; $n = 39$; $p < 0,01$) que en dinoflagel·lades (116,58; $R^2 = 0,28$; $n = 158$; $p < 0,01$) (Fig. 6.3 C). En diatomees, la relació entre Si i P és de 16,77 ($R^2 = 0,58$; $n = 39$; $p < 0,01$) (Fig. 6.3 D). Per calcular la relació $C : P$, $N : P$ i $Si : P$ no s'han tingut en compte les dades de *Pleurosigma* sp., *Thalassiosira* sp. i de la diatomea cèntrica no identificada, ja que la quantitat de P podria estar subestimada (Cap. 5), així com una dada de *Rhizosolenia* sp. que es converteix en un valor extrem. Per últim, la relació entre Si i N és lineal mentre el N es manté per sota de 4 pmol (Fig. 6.3 E, que conté *Chaetoceros* sp., *Pseudo-nitzschia* sp. i la diatomea bentònica, però no la diatomea pennada), amb un valor proper a 1 (1,08; $R^2 = 0,84$; $n = 36$; $p < 0,01$), però a partir d'aquesta quantitat de N , el Si augmenta exponencialment (Fig. 6.3 F amb valors logarítmics) i la relació entre el Si i el N és més gran que 1 ($\log Si / \log N = 1,30$; $R^2 = 0,90$; $n = 47$; $p < 0,01$).

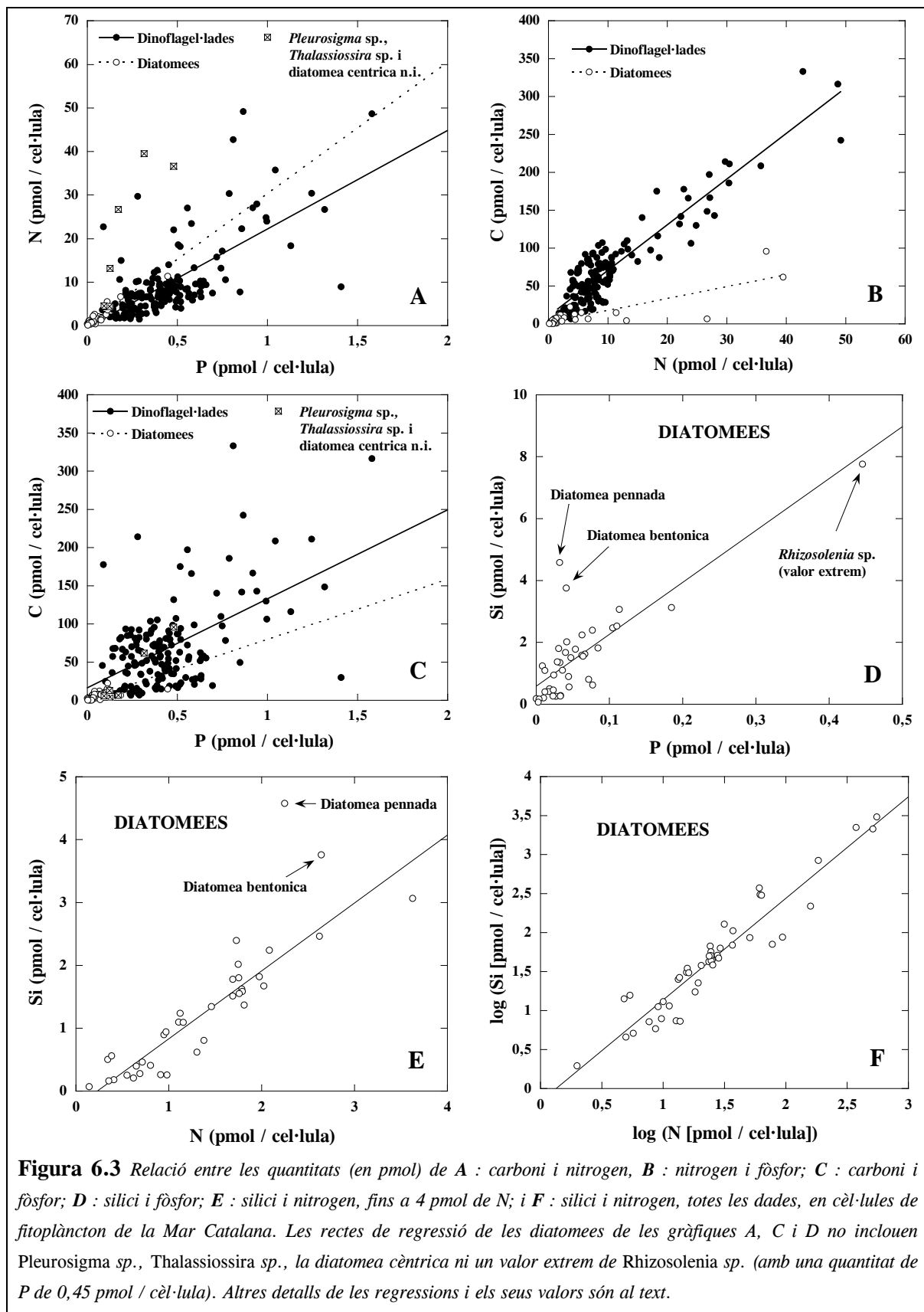


Figura 6.3 Relació entre les quantitats (en pmol) de A : carboni i nitrogen, B : nitrogen i fòsfor; C : carboni i fòsfor; D : silici i fòsfor; E : silici i nitrogen, fins a 4 pmol de N; i F : silici i nitrogen, totes les dades, en cèl·lules de fitoplàncton de la Mar Catalana. Les rectes de regressió de les diatomees de les gràfiques A, C i D no inclouen *Pleurosigma sp.*, *Thalassiosira sp.*, la diatomea cèntrica ni un valor extrem de *Rhizosolenia sp.* (amb una quantitat de P de 0,45 pmol / cèl·lula). Altres detalls de les regressions i els seus valors són al text.

En diatomees, les regressions estan molt condicionades per el gènere que predomina en les mostres (el 77 % són *Chaetoceros*). Així, si eliminem les dades de *Rhizosolenia sp.*, les relacions C : N i C : P augmenten des d'1,56 a 4,7 ($R^2 = 0,66$; $n = 37$; $p < 0,01$) i de 78,20 a 119,36 ($R^2 = 0,57$; $n = 37$; $p < 0,01$). La relació Si : P també canvia des de 16,77 a 19,42 ($R^2 = 0,25$; $n = 37$; $p < 0,01$) si no tenim en

compte *Rhizosolenia* sp., i encara augmenta més treien les diatomees bentònica i pennada (Fig. 6.3 D) ($Si : P = 20,54$; $R^2 = 0,55$; $n = 35$; $p < 0,01$). És doncs evident que es necessita fer més anàlisis de diatomees per poder confirmar alguna de les relacions $C : P$, $C : N$ i $Si : P$ calculades, donada l'alta variació entre gèneres d'aquest grup. També és important conèixer les abundàncies de cada gènere en el medi per saber com influeix la composició elemental mitjana en les concentracions de silicat, fosfat i nitrat derivades de la remineralització d'aquests organismes en aigües profundes.

Per tant, les regressions obtingudes en dinoflagel·lades i algunes diatomees, i la relació $N : P$ dels dos grups del plàncton coincideixen amb altres estudis sobre la composició elemental de la matèria orgànica particulada fets a la Mar Mediterrània Occidental. Així, Copin – Montégut i Copin – Montégut (1983) troben que la relació entre el N i P dissolts entre 10 i 1500 m a la Mar Lígürica ($N - O$ Mar Mediterrània) és de 22,77, i és similar a la relació $N : P$ de les partícules de la zona eufòtica, amb valors entre 20 i 23 segons l'època de l'any. Així la matèria orgànica particulada (plàncton + material detrític) tindria una relació $N : P$ més alta entre març (20,9 – 22,5) i maig (22,3 – 23,2), i més baixa a l'agost (19,4 – 20,1). Les relacions $C : N$ i $C : P$ calculades a partir dels nostres resultats per a dinoflagel·lades (6,02 i 116,57, respectivament) són comparables a les relacions calculades per aquests autors (6,2 i 120 – 140, respectivament), però no ho són en el cas de les diatomees en conjunt, en les que la quantitat de C per unitat de volum és molt baixa (Cap. 5).

Copin – Montégut i Copin – Montégut (1983) proposen que l'alta relació $N : P$ en aigües profundes de la Mar Mediterrània és deguda a que les cèl·lules “grans” de la zona fòtica tenen una $N : P$ més gran que les petites, propera a 30. Aquests autors diferencien entre cèl·lules grans i petites argumentant que les cèl·lules grans, tot i ser una petita part de la matèria orgànica particulada total, contribueixen de manera molt important al flux de partícules cap a la zona profunda. Però segons Richardson i Jackson (2007) independentment de la mida, tots els grups del plàncton contribueixen a l'exportació de matèria orgànica de manera proporcional a la seva contribució a la producció primària total. El material més petit (picoplàncton) sedimentarà i serà exportat cap a zones més profundes per diferents rutes : directes, per agregació i incorporació a detritus, i indirectes, per ingestió i posterior excreció d'agregats picoplànctònics per part d'organismes de nivells tròfics superiors (Richardson i Jackson, 2007). Per tant, la composició elemental d'altres fraccions del plàncton, a part del microplàncton, també pot estar afectant la relació $N : P$ en aigües profundes en ser exportades des de la zona fòtica. A més, en aquelles situacions on la disminució de la concentració de fitoplàncton a mar obert estaria controlada per la depredació per part del zooplàncton més que no pas per la sedimentació o lisi viral (Banse, 1994), la composició elemental de la matèria orgànica particulada que sedimenta (paquets fecals) estaria determinada per la composició elemental del zooplàncton, ja que aquest modifica l'estequiometria de les preses ingerides segons les seves necessitats fisiològiques (Sterner i Elser, 2002). Per tant, també cal conèixer la composició elemental d'organismes de menor mida.

La composició elemental de cèl·lules cultivades de picoplàncton (denominació que comprèn organismes de 0,2 a 2 μm) ha estat estudiada per Bertilsson *et al.* (2003) i Heldal *et al.* (2003), aquests últims investigadors utilitzant microanàlisi de raigs - X. Bertilsson *et al.* (2003) van comparar les composicions elementals de *Synechococcus* sp. i *Prochlorococcus* sp. (d'una soca provinent del $N - O$ de la Mar Mediterrània) en condicions de nutrients abundants i en condicions de limitació per P , obtenint un rang de $N : P$ entre 21 i 33 en el primer cas i entre 59 i 109 en cultius on no hi havia prou P . De la mateixa manera, Heldal *et al.* (2003) troben una relació $N : P$ per sobre de Redfield en les sis soques de *Prochlorococcus* ($N : P = 15 - 24$) i en una de les dues de *Synechococcus* estudiades ($N : P$ de les dues soques entre 11 i 36), així com variacions en aquesta relació segons la composició del medi de cultiu. Aquestes relacions posen de manifest els baixos requeriments en P d'aquests grups del plàncton, abundants en aigües oligotròfiques (Bertilsson *et al.*, 2003; Heldal *et al.*, 2003).

Per últim, la composició elemental de la fracció detrítica de material particulat de la Mar Lígúrica (N – O Mar Mediterrània) també ha estat estudiada amb microanàlisi de raigs – X (Mostajir *et al.*, 1998), on altre cop els resultats indiquen que la relació N : P és més gran que Redfield en partícules més grans de 2 µm. Les partícules detrítiques estudiades per aquests investigadors són producte de : (1) la descomposició de partícules més grans, com paquets fecals, (2) agregació – coagulació de col·loides com neu marina, o C orgànic dissolt coagulat, (3) defecació sòlida (paquets fecals) o (4) massa morta d'organismes planctònics (Mostajir *et al.*, 1998 i referències a l'interior). Els resultats mitjans dels anàlisis de Mostajir *et al.* (1998) indiquen una composició C : N : P diferent segons la mida de les partícules : si són menors de 2 µm C : N : P = 82 : 10 : 1; de 2 a 5 µm C : N : P = 120 : 29 : 1; i de 5 a 10 µm C : N : P = 308 : 37 : 1; essent la mitjana de tots els resultats C : N : P = 132 : 32 : 1, és a dir, segons la relació de Redfield, aquesta és una matèria més rica en N que en P.

Per tant, els anàlisis de la composició elemental del material particulat (plàncton i detritus) a la capa superficial del N – O de la Mar Mediterrània (Mar Lígúrica i Mar Catalana) indiquen que la relació entre N i P és més alta que la proposada per Redfield i, excepte per la matèria detrítica, coincideix amb la relació entre els nutrients remineralitzats (nitrats i fosfats) en les aigües profundes de la mateixa zona.

Per últim, cal plantejar-se si són representatives de les comunitats planctòniques de la zona les relacions N : P de material particulat descrit fins ara. A la Mar Catalana, la fracció de la clorofil·la més gran de 20 µm, corresponent a les cèl·lules estudiades en aquest treball, pot suposar a l'hivern entre un 27 % (campanya Fans – 2, plataforma davant del Delta de l'Ebre, Arin *et al.*, 2005) fins a un 55 % (fracció de C) de la biomassa d'organismes autotròfics (campanya Fronts – 89 en una estació propera al front, Delgado *et al.*, 1992). A l'hivern les algues dominants solen ser les diatomees (Grimaldo, 2003; Arin *et al.*, 2005). A la plataforma continental s'ha trobat fins un 13 % de contribució del microplàncton a l'estiu i la tardor (campanyes Fans 1 i 3), essent les diatomees i les dinoflagel·lades les principals contribuents a les fraccions nano- i microplanctòniques (50 i 40 % respectivament).

Respecte a la composició específica, els dinoflagel·lats més comuns que es van trobar a les campanyes Pep – 84, Fronts – 3 – 85, Pep – 85 i Pep – 86 foren dels gèneres *Protoperdinium* sp., *Prorocentrum* sp., *Oxytoxum* sp. i *Ceratium* sp., mentre que les diatomees més abundants van ser *Chaetoceros* sp., *Nitzschia* sp., *Rhizosolenia* sp. i *Thalassiosira* sp. (Estrada, 1991), quasi tots ells representats en els anàlisis del present treball. En canvi no hem analitzat cap dels organismes més abundants de les campanyes Fans, a la plataforma davant del Delta de l'Ebre : *Leptocylindrus* sp. (diatomea) i *Gyrodinium* sp. i *Gymnodinium* sp. a la tardor (dinoflagel·lats), i *Cylindrotheca* sp. i *Navícula* sp. (diatomees) a l'estiu, (Grimaldo, 2003). Cèl·lules dels gèneres *Prorocentrum*, *Rhizosolenia*, *Chaetoceros*, *Pseudo-nitzschia* i *Thalassiosira* es troben entre les 25 espècies més abundants en el N – O de la Mar Mediterrània (Velásquez, 1997). Per tant, els gèneres analitzats en aquest estudi poden ser representatius del microfitoplàncton de mar obert a la Mar Catalana.

Per la part del picoplàncton, Delgado *et al.* (1992) troben que *Synechococcus* sp. constitueix un 20 % del C de la fracció autotròfica a la primavera (campanya Fronts – 89, mar obert), mentre que Arin *et al.* (2005) calculen que la fracció de clorofil·la picoplànctònica sempre domina la biomassa autotròfica en les tres campanyes realitzades a la plataforma davant del Delta de l'Ebre (42 % a l'hivern i entre 50 i 60 % a la tardor i a l'estiu). A la Mar Catalana, la proporció de picoplàncton (en termes de clorofil·la), augmenta des de la costa cap a mar obert a l'estiu (Arin, dades no publicades de 1995 i 1996, Arin *et al.*, 2005), època en que també s'arriba a la màxima concentració en zones costaneres (Agawin *et al.*, 1998).

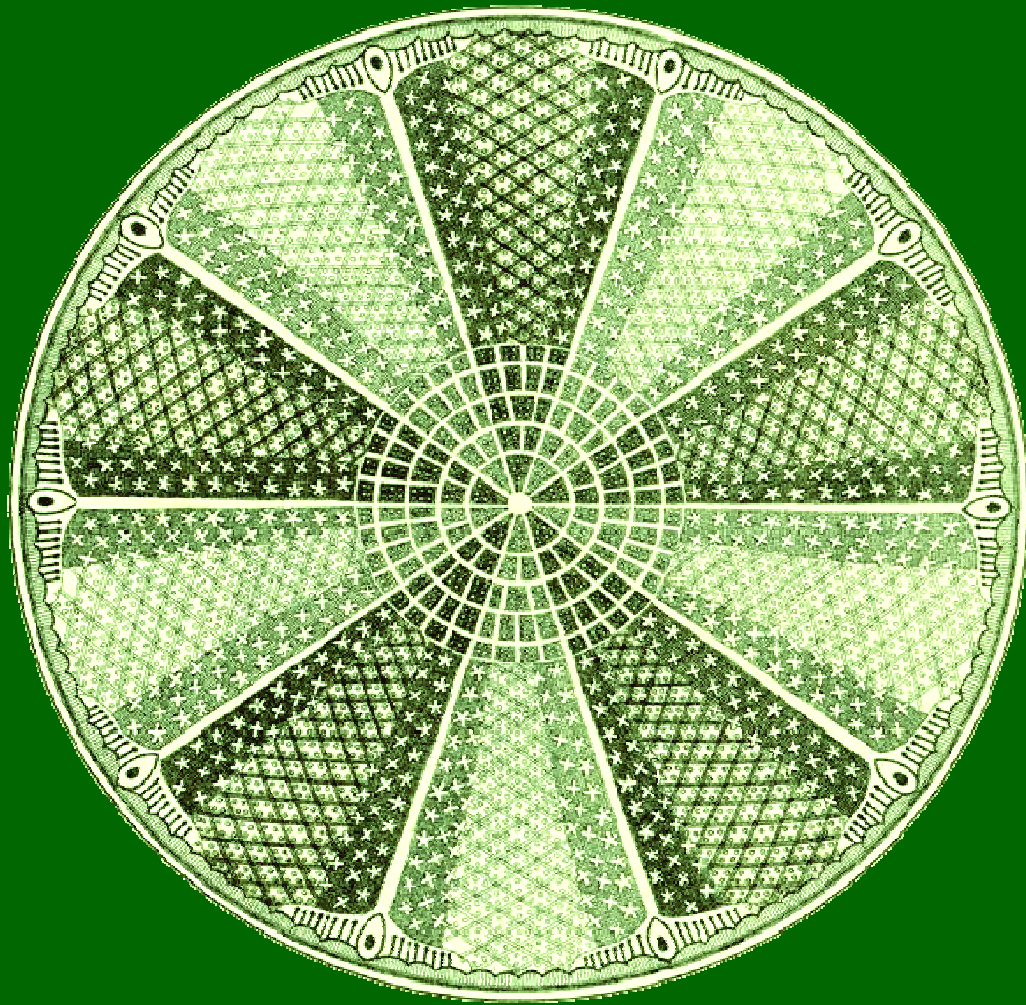
Però aquests grups analitzats (microplàncton i picoplàncton) no són sempre els més abundants en les aigües superficials de la Mar Catalana. El nanoplàncton (la fracció de 2 a 20 µm) pot suposar el 72 % de la biomassa autotròfica a la primavera i el 40 % a l'hivern (Fronts – 89 i Fronts – 90, Delgado *et al.*, 1992). Les primnesiofícies van contribuir en el 51 % de la clorofil·la total, seguides per algues verdes (Prasinofícies i Clorofícies) que contribuïren en un 21 % (Latasa *et al.*, 2005). Estrada *et al.* (1999) també troben elevades concentracions de primnesiofícies a mar obert a l'hivern.

6.3 Conclusions i resum del capítol

La variació en les concentracions de nutrients que s'observen entre 200 i 600 m de profunditat a la Mar Catalana, a part de respondre a possibles variacions estacionals relacionades amb la hidrodinàmica de l'aigua llevantina, també es corresponen amb la diferent composició de la matèria orgànica que es remineralitza en les diferents estacions de l'any. Les diferències en la matèria orgànica es donen tant a nivell de composició en espècies del plàncton com a nivell fisiològic de les cèl·lules que sedimenten. Així entre l'hivern i la primavera les concentracions de nutrients a capes intermèdies són les corresponents a la remineralització principalment de diatomees així com d'altres organismes rics en proteïnes i àcids nucleics degut a que estan creixent activament, mentre que entre l'estiu i la tardor predomina la sedimentació d'organismes rics en C, tant en la seva composició elemental bàsica com per l'increment de les proporcions de carbohidrats i lípids derivades de l'escassetat de nutrients en aquesta època de l'any a la zona fòtica de la Mar Catalana. Les espècies del plàncton més abundants en aigües superficials segons els resultats d'aquesta comparació és coherent amb les observacions fetes al N – O de la Mar Mediterrània.

A més, les cèl·lules del plàncton a la Mar Mediterrània, com a mitjana, podrien no complir la relació de Redfield, és a dir $N : P = 16$, sinó que seria més alta i pròxima a la relació mitjana entre els àtoms de N i P en forma de nutrients a l'aigua profunda, amb $N : P = 23$. L'anàlisi de cèl·lules individuals de grups que no estan representats en aquest estudi (bacteris, nanoplàncton, especialment primnesiofícies, i zooplàncton) són necessaris per confirmar aquesta tendència. L'existència d'organismes amb elevada relació intracel·lular entre els àtoms de N i P es pot explicar per una adaptació a les condicions naturals de baixa disponibilitat de P de la Mar Mediterrània, que ha pogut desembocar en una selecció d'organismes amb una alta relació $N : P$ intracel·lular, dins dels rangs òptims calculats en plàncton (Klausmeier *et al.*, 2004). Els organismes planctònics la composició elemental dels quals ha estat analitzada en cèl·lules individuals (cianobacteris, diatomees i dinoflagel·lades del microplàncton) poden suposar una proporció elevada del plàncton a la Mar Catalana en determinades ocasions, i per tant, la sedimentació i remineralització d'aquests organismes podria explicar en part l'elevada relació $N : P$ en les seves aigües profundes.

El fet que s'hagi establert una relació $N : P = 22 - 23$ en l'aigua profunda de varies zones de la Mar Mediterrània occidental, així com l'existència de diferències significatives en les concentracions de nutrients i oxigen dissolt en capes intermèdies, implica que aquesta successió i estequiometria del fitoplàncton s'estén més enllà de la Mar Catalana, probablement en tota la Mar Mediterrània occidental.



Principals resultats i
conclusions de la tesi

Resum de la tesi

Principals resultats de la tesi

1. En aquesta tesi es descriuen per primera vegada els rangs de concentració, anuals i estacionals, de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a* de la Mar catalana (N – O Mar Mediterrània).
2. Aquests rangs constitueixen una referència en per a posteriors estudis realitzats a la Mar Catalana, i que també poden ser utilitzats com a control de qualitat de dades, tant per estacions oceanogràfiques localitzades a mar obert (fons > 200 m) com per a la plataforma continental.
3. L'estequiometria entre els nutrients i l'oxigen dissolt en aigües profundes de la Mar Catalana és:

$$- O_2 : C : N : P : Si = 188 : 127 : 23 : 1 : 23$$

4. S'han trobat variacions estacionals en la concentració de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a* en aigües superficials (0 – 100 m), i intermèdies (aigua llevantina : 200 – 600 m) de la Mar Catalana.
5. Les variacions estacionals en la concentració de nutrients inorgànics i oxigen dissolt en aigües intermèdies estan al menys en part relacionades amb la hidrodinàmica de l'aigua llevantina, puig que també es poden observar les mateixes variacions en la salinitat, temperatura i densitat d'aquesta aigua.
6. S'han identificat tendències temporals en diferents variables oceanogràfiques entre 1970 i 2003 : nitrat, nitrit i silicat augmenten en aigües superficials, i nitrat, fosfat i silicat augmenten en aigües profundes. La utilització aparent d'oxigen també augmenta associada a una disminució de l'oxigen dissolt.
7. L'anàlisi mitjançant SEM – EDS és útil per a determinar de manera simultània tots els elements (C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K i Ca) presents en cèl·lules individuals de fitoplàncton recol·lectades directament del mar.
8. En aquesta tesi s'ha desenvolupat una nova metodologia per a l'estudi de cèl·lules individuals de microfítoplàncton marí amb microanàlisi SEM – EDS, incloent un nou protocol de preparació de mostres i un nou suport per a SEM.
9. L'anàlisi de cèl·lules de fitoplàncton (dinoflagel·lades i diatomees) de la Mar Catalana amb microanàlisi SEM – EDS evidencia diferències en la composició elemental d'aquests dos grups del plàncton.
10. Les dinoflagel·lades contenen més C, P, S i K per unitat de volum que les diatomees, essent també major el pes sec en aquest primer grup. No hi ha diferències estadísticament significatives en la quantitat de N, O i Mg per unitat de volum entre aquests dos grups.
11. La relació C : N és més elevada en dinoflagel·lades que en diatomees, i la relació N : P és més elevada en diatomees. La relació C : P si bé és més elevada en dinoflagel·lades, és molt variable en ambdós grups.

Conclusions de la tesi

1. L'estequiometria dels organismes i l'estequiometria dels nutrients a la Mar Catalana tenen el mateix valor mitjà $N : P = 21,9 - 22,5$.
2. La remineralització d'organismes amb una alta relació $N : P$, com la dels organismes estudiats en aquests treball, representatius de les comunitats presents a la Mar Catalana, poden explicar l'alta relació $N : P$ en aigües profundes.
3. L'alta relació estequiomètrica $N : P$ en els organismes estudiats suggereix una adaptació ecològica a la baixa disponibilitat de P a la Mar Mediterrània, que pot haver desembocat a una selecció evolutiva cap a cèl·lules amb una alta relació estequiomètrica $N : P$.
4. L'estacionalitat en la concentració de nutrients i oxigen dissolt en capes intermèdies es correpon amb una diferent composició estacional del plàncton superficial, tant en espècies com en composició bioquímica.

Resum de la tesi

Els organismes vius estan compostats d'elements químics, principalment C, H, O, N, P i S. L'estudi d'aquests elements essencials és una eina molt útil que permet moure'ns entre diferents nivells d'organització biològica, estudiant relacions entre elements (estequiometria), així com estimant fluxos i balanços de massa entre i des d'òrgànuls i cèl·lules fins a conques senceres o tota la biosfera. L'objectiu d'aquesta tesi consisteix en establir les relacions entre aquests elements tant a l'interior com a l'exterior de les cèl·lules del fitoplàncton de la Mar Catalana (Mar Mediterrània occidental).

S'han reunit dades oceanogràfiques de 28 campanyes realitzades a la Mar Catalana entre 1982 i 2003, fent un total de 1361 estacions. Amb aquestes dades s'ha fet un control de qualitat per cada una de les variables (nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a*). La diferència més important en les metodologies d'anàlisi de nutrients al llarg dels anys és la congelació de mostres.

En primer lloc es descriuen els rangs de concentració de nutrients, oxigen dissolt i clorofil·la *a* a la Mar Catalana obtinguts en aplicar els controls de qualitat. Amb l'excepció del fosfat i l'oxigen dissolt, s'han definit rangs específics per l'hivern, degut a que les concentracions són excepcionalment altes en superfície com a conseqüència de la barreja amb aigües profundes. S'ha calculat la concentració mitjana en les diferents masses d'aigua i s'ha estudiat l'estequiometria entre els nutrients i l'oxigen utilitzat per a la remineralització. A 500 m, on pràcticament tota la matèria orgànica s'ha remineralitzat, l'estequiometria és $(-O_2) : C : N : P : Si = 188 : 127 : 23 : 1 : 21$.

S'han trobat diferències significatives en comparar els perfils mitjans de concentració obtinguts després d'aplicar els controls de qualitat, entre les estacions de la plataforma continental (menys de 200 m de fons) i les estacions de mar obert (més de 200 m de fons): fosfat, nitrat + nitrit, silicat i oxigen dissolt són menors a la plataforma, mentre que la clorofil·la *a* i el nitrit són superiors. També s'han trobat variacions estacionals a la capa superficial (0 – 100 m) i a la capa intermèdia (200 – 600 m). Analitzada la tendència al llarg dels anys (1982 – 2003) s'ha trobat un increment estadísticament significatiu de la concentració de silicat, nitrat + nitrit i nitrit a l'aigua superficial, un increment de nitrat, silicat, densitat, oxigen dissolt i disminució de l'AOU a l'aigua intermèdia i un increment de fosfat i nitrat a la capa profunda.

Per estudiar l'estequiometria dels organismes s'ha modificat la metodologia per microanàlisi de raigs – X en microscopi electrònic de rastreig (SEM – EDS), i s'ha creat un nou suport per a SEM. A més s'ha portat a terme una intercalibració entre dos microscopis (SEM i STEM – EDS) trobant que els resultats dels anàlisis elementals quantitius i qualitius de C i N són comparables.

Aplicant aquesta metodologia s'han quantificat els principals elements que constitueixen cèl·lules individuals de fitoplàncton de la Mar Catalana. Els resultats indiquen que les dinoflagel·lades contenen més C, P, S, Na, Cl i K que les diatomees per unitat de volum, mentre que les concentracions de N, O i Mg són equivalents. Com a conseqüència, l'estequiometria C : N : P també és diferent (162 : 21 : 1 en dinoflagel·lades i 129 : 38 : 1 en diatomees).

Finalment en comparar l'estequiometria entre els nutrients a l'aigua i la dels organismes, s'observa que l'estacionalitat en la concentració de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i AOU a la capa intermèdia (200 – 600 m) es correspon amb la successió en la composició química i en espècies del fitoplàncton de la capa superficial (0 – 100 m), i d'acord amb la definició de la relació de Redfield (1934) es constata que l'estequiometria dels organismes és igual a la de les capes profundes de la Mar Catalana.

Aquesta tesi és el primer treball que defineix rangs de concentració de nutrients inorgànics, oxigen dissolt i clorofil·la *a* a la Mar Catalana, utilitzant més de 100000 dades. També s'han descrit per primer cop variacions estacionals en la concentració de nutrients en capes intermèdies a la Mar Mediterrània, i tendències al llarg dels anys en la concentració de silicat i nitrit en capes superficials i d'oxigen dissolt en capes intermèdies. També és el primer treball en què s'analitza la composició elemental en cèl·lules individuals del fitoplàncton marí, provinents directament del mar, i se'n calcula l'estequiometria C : N : Si : P : S per cada organisme.

Per concloure, els resultats de la tesi permeten assentar una base sòlida i fer un esbós de la trajectòria de l'impacte del canvi global en el cicle biogeoquímic de la Mar Catalana, així com identificar alguns processos rellevants d'aquest canvi.