

Avaliação do desempenho de algoritmos empíricos globais para a estimativa da concentração de clorofila-*a* na Plataforma Continental de Santos (SP)

Melissa Carvalho¹
Sônia Maria Flores Giancesella¹
Áurea Maria Ciotti²
Flávia Marisa Prado Saldanha-Corrêa¹

¹Instituto Oceanográfico – USP
Praça do Oceanográfico, 191 – CEP: 055660-000 – São Paulo, SP – Brasil
{melissa, soniag}@io.usp.br
fsalcorr@usp.br

²Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Campus do Litoral Paulista
Praça Infante Dom Henrique, S/N – Parque Bitaru
CEP: 11330-900 – São Vicente, SP – Brasil
ciotti@csv.unesp.br

Abstract. This study evaluates the performance of three global algorithms: OC4V4 and OC2v4 (for SeaWiFS sensor) and OC3 (for MODIS), for chlorophyll-*a* estimative in the continental shelf off Santos (SP, Brazil). *In situ* phytoplankton pigments concentration (chlorophyll and carotenoids), colored dissolved organic matter (CDOM), and sea surface reflectance were acquired in 49 stations in October 2005 and March 2006. Spectral reflectance measurements were averaged to simulate the bands from the satellite sensors, SeaWiFS and MODIS, allowing the assessment of global empirical algorithms. *In situ* chlorophyll concentration and chlorophyll concentration from algorithms were compared by regression analysis. The algorithms showed good performance ($R^2=0.74$ for OC4V4, $R^2=0.7573$ for OC2v4 and $R^2=0.7453$ for OC3). The three algorithms underestimated chlorophyll concentration between 0 and 2 mg m⁻³, but a strong dependence of CDOM and carotenoids concentration was verified with the errors of estimates for all algorithms. Seasonal differences in the algorithms performances were also verified, related to local and seasonal variation in the concentration of CDOM, and the composition of phytoplankton communities. Results indicate that a modified algorithm to consider these seasonal variations and the optical properties of CDOM and phytoplankton composition is required for the waters of Santos continental shelf.

Palavras-chave: *chlorophyll-a, radiometry, continental shelf, Santos, bio-optics algorithms, clorofila-a, radiometria, plataforma continental, Santos, algoritmos bio-ópticos.*

1. Introdução

Diversos algoritmos têm sido propostos nas últimas décadas para estimativa da concentração de clorofila-*a* a partir de dados de cor do oceano, incluindo modelos empíricos e semi-analíticos. Com o aumento da concentração de fitoplâncton, a refletância na região do azul diminui, enquanto pouca variação ocorre na região do verde, sendo esse o fundamento dos modelos empíricos robustos mais simples. Estes algoritmos usam, portanto, razões ou diferenças entre as refletâncias nessas duas regiões do espectro (Clark, 1970), como é o caso dos algoritmos globais OC2v4 e OC4V4, desenvolvidos para os dados do sensor SeaWiFS (O'Reilly, 1998), e o OC3, desenvolvido para os dados do sensor MODIS (O'Reilly, 2000). Estes três algoritmos foram desenvolvidos para águas onde a variável óptica predominante é a concentração de clorofila-*a* (Caso 1), sendo menos eficientes em águas opticamente mais complexas (Caso 2), onde a refletância é influenciada pelo material em suspensão e a matéria orgânica dissolvida (IOCCG, 2000). Além das variações na concentração de MODC, diferenças na composição taxonômica da comunidade fitoplanctônica, tamanho das células, concentração de pigmentos intracelular e concentração de pigmentos acessórios podem explicar diferenças nos espectros de refletância da superfície da água (Ciotti et al., 2002).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de três algoritmos globais empíricos, OC3, OC2v4 e o OC4v4, para estimativas de clorofila-*a* na plataforma continental de Santos e avaliar quantitativamente os desvios em função da importância relativa da matéria orgânica dissolvida colorida (MODC) e razão entre pigmentos fotossintéticos.

2. Metodologia

As amostragens foram realizadas a bordo do N/Oc. “Prof. W. Besnard” em duas etapas, em outubro de 2005 e março de 2006, em uma rede de 40 estações distribuídas em 8 radiais partindo sempre de um ponto central no interior da baía de Santos em direção à plataforma média (Figura 1).

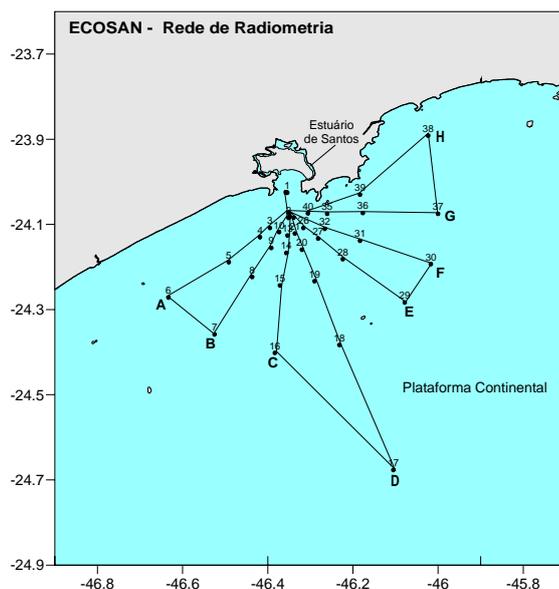


Figura 1. Rede de estações de coleta na plataforma continental de Santos (SP).

Os dados radiométricos foram adquiridos com um espectralradiômetro Spectrom SE 590, provido de polarizador de luz, medindo radiância emergente da superfície da água ($w.sr^{-1}m^{-2}$) entre os comprimentos de onda 400 a 1100 nm, numa resolução espectral média de 3 nm, e o campo de visada (*Field of View*, FOV) com 25°. O sensor foi posicionado a 3 m em relação à superfície da água, e as medidas foram intercaladas com medidas de uma placa de referência e da radiância do céu. As medidas da radiância emergente da superfície do mar e da placa de referência foram adquiridas pelo o sensor posicionado com uma inclinação de 45° em relação à vertical e com o navio orientado de forma que a proa ficasse alinhada com a direção do sol, e o efeito especular fosse assim minimizado (Steffen, 1996). As medidas de radiância do céu foram feitas com o sensor direcionado para cima, com uma inclinação de 135° em relação à superfície do mar. Na etapa de outubro/2005 foi utilizada uma placa de referência de espectralon®, e em março/2006 uma placa de sulfato de bário prensado, ambas com aproximadamente 12 cm, ambas calibradas no Laboratório de Radiometria (LARAD) do INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Para remoção do efeito especular na refletância medida da água utilizou-se um filtro polarizador acoplado em frente ao sensor. Apesar de o sensor fornecer uma média de várias medidas sucessivas, foram feitas 3 medidas de cada superfície (3 medidas do céu, 3 medidas da água e 3 medidas da placa), e utilizada a média dos três valores. As medidas radiométricas foram feitas no período entre 07:00 e 17:00 horas (hora local), exceto quando as condições de nebulosidade foram intensas, resultando num total de 49 observações.

Os pigmentos fotossintéticos do fitoplâncton e matéria orgânica dissolvida colorida (MODC) foram determinados em amostras de água superficial coletadas com garrafas Niskin.

As amostras de água foram filtradas em filtros AP-40 (de acordo com Saldanha-Corrêa et al., 2004). Os filtros foram mantidos a -20 °C, até o momento da análise. Posteriormente, no laboratório, a extração dos pigmentos das células retidas nos filtros foi feita em acetona 90% por 18 h, à -4° C, no escuro. Após a centrifugação das amostras a 2000 rpm por 15 minutos, as absorbâncias dos extratos foram determinadas em um espectrofotômetro (Hitachi U2000), em cubetas de 5 cm de caminho óptico. A concentração de clorofila-*a* nas amostras foi determinada de acordo com as equações de Jeffrey & Humphrey (1975) e os carotenóides segundo Parsons et al. (1984). A absorção de luz pela MODC foi medida nos filtrados das amostras de clorofila-*a*, que foram armazenados em frascos âmbar de 250 ml de volume, e mantidos a 4°C até a sua análise espectrofotômetro (Hitachi U2000), em modo de varredura de 389 a 800 nm, utilizando uma cubeta de quartzo de 10 cm de caminho óptico. As absorbâncias foram convertidas para coeficientes de absorção por ajuste dos valores a uma curva exponencial seguindo Babin et al. (2003). Reportamos aqui, os valores medidos para 443 nm, que inferem magnitude.

Cálculo dos espectros de refletância da superfície da água

Os espectros de refletância (R_{sr} , adimensional) foram computados através da calibração relativa entre a radiância medida na água pela radiância medida na placa de referência segundo:

$$R_{sr} = \frac{L_w}{L_p} \times \frac{1}{\pi} \times R_p, \quad (1)$$

onde R_{sr} é a refletância de sensoriamento remoto normalizada do alvo, L_w a radiância da água, L_p a radiância da placa de referência e R_p o fator de refletância da placa.

A radiância total da água (L_t) é resultante da radiância emergente da água, mais a radiância do céu (L_c) especularmente refletida na superfície da água, e a radiância resultante de reflexos do fluxo de radiância solar produzidos por perturbações da superfície da água (*glitter*) (Fougnie et al., 1999; Steffen, 1996; Mueller e Austin, 1995). Para remoção do efeito da refletância do céu na água, a radiância do céu (L_c), multiplicada pela refletância da interface ar-água, denominada refletância de Fresnel (ρ), foi subtraída da refletância total da água (L_t) (Equação 2). Neste trabalho foi utilizado o valor de 0,022 para ρ , que é um valor médio para a região de estudo.

$$L_w = L_t - \rho \times L_c \quad (2)$$

Adicionalmente, com a finalidade de remover qualquer efeito especular residual, foi subtraída a refletância em 869 nm (para as bandas simuladas do MODIS) e 865 nm (para as bandas simuladas do SeaWiFS) da refletância das demais bandas (Deschamps et al., 2004).

Simulação de bandas espectrais dos sensores

As bandas de refletância nos intervalos de comprimento de onda correspondentes às bandas do sensor MODIS e do sensor SeaWiFS (<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov>) foram simuladas através da média dos valores de refletância medidas com o espectroradiômetro *in situ* dentro destes intervalos.

As bandas simuladas nos intervalos do sensor MODIS e SeaWiFS foram utilizadas nos algoritmos globais OC3 (MODIS) e OC2v4 e OC4v4 (SeaWiFS). O algoritmo OC3 estima a concentração de clorofila-*a* a partir de razões entre bandas relacionadas através de uma única função polinomial de quarta ordem, na qual R representa a razão máxima entre bandas, ou seja, a razão que apresenta o maior valor entre as razões R_{sr443}/R_{sr551} e R_{sr488}/R_{sr551} (O'Reilly et al., 2000). De forma similar, o algoritmo OC4v4, desenvolvido para os dados do sensor SeaWiFS também relaciona razões de bandas com a clorofila-*a* através de uma única função polinomial de quarta ordem, mas emprega a razão de banda máxima (R) entre as

razões $Rrs(443)/Rrs(555)$, $Rrs(490)/Rrs(555)$ e $Rrs(510)/Rrs(555)$ (O'Reilly et al., 2000). O algoritmo OC2v4 estima a clorofila-a da superfície do mar a partir da razão de bandas $Rrs(490)/Rrs(555)$ utilizando uma função polinomial cúbica (O'Reilly et al., 2000).

O desempenho dos algoritmos globais, OC2v4, OC4v4 e OC3 foi investigado através de comparações entre concentrações de clorofila-a superficiais obtidas *in situ* e aquelas estimadas pelos algoritmos globais (ambas logaritmicamente transformadas) através de análise de regressão simples, onde foram analisados os coeficientes de determinação, correlação e os resíduos da regressão. Foram investigadas possíveis correlações entre os resíduos (Clorofila estimada – Clorofila medida) da regressão e outras variáveis, como a MODC e os carotenóides, além da própria clorofila-a, com a finalidade de investigar a possível interferência dos demais componentes opticamente ativos na água na estimativa da clorofila-a. O desempenho também foi avaliado através dos erros médios quadráticos (EMQ) de cada algoritmo (Equação 6).

$$EMQ = \frac{\sum(\text{LogClainsitu} - \text{LogClaa algoritmo})^2}{n-1} \quad (3)$$

3. Resultados e discussão

Variáveis químicas e biológicas

A concentração de clorofila-a variou de 0,26 a 15,98 mg m⁻³, sendo que 78% das medidas se encontram entre 0 e 2 mg m⁻³ (Figura 2), com pouca variabilidade entre as duas coletas (Tabela 1).

A concentração dos carotenóides e o coeficiente de absorção da MODC apresentaram valores mais elevados na coleta de outubro/2005 (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros estatísticos da concentração de clorofila-a (Cla), carotenóides (Carot) e matéria orgânica dissolvida colorida (MODC), para etapas de coleta de outubro/2005 e março/2006 na plataforma continental de Santos.

Coleta	Parâmetro	Cla (mg m ⁻³)	Carot (mg m ⁻³)	MODC (m ⁻¹)
Outubro/2005	Média	2.26	2.26	0.17
	Mediana	1.00	1.27	0.20
	Desvio padrão	3.82	4.12	0.10
	Mínimo	0.26	0.39	0.02
	Máximo	15.98	21.22	0.43
Março/2006	Média	2.56	2.10	0.10
	Mediana	0.59	1.10	0.09
	Desvio padrão	4.09	2.38	0.08
	Mínimo	0.27	0.39	0.01
	Máximo	14.62	8.81	0.36

Algoritmos globais: OC2v4, OC4v4 e OC3

Os três algoritmos avaliados tiveram bom desempenho para todo o conjunto de dados (Figura 2a), sendo o melhor ajuste, obtido pelo algoritmo OC2v4, seguido pelo OC3 e OC4v4. O menor Erro Médio Quadrático (EMQ) foi obtido pelo OC3 seguido pelo OC4v4 e OC2v4 (Tabela 2).

Observamos diferenças significativas no desempenho dos algoritmos entre as coletas, com melhor ajuste e menores erros em março/2006 em relação a outubro/2005 (Figuras 2b e 2c). Em março/2006 o OC4v4 foi o que alcançou melhores resultados (Tabela 2).

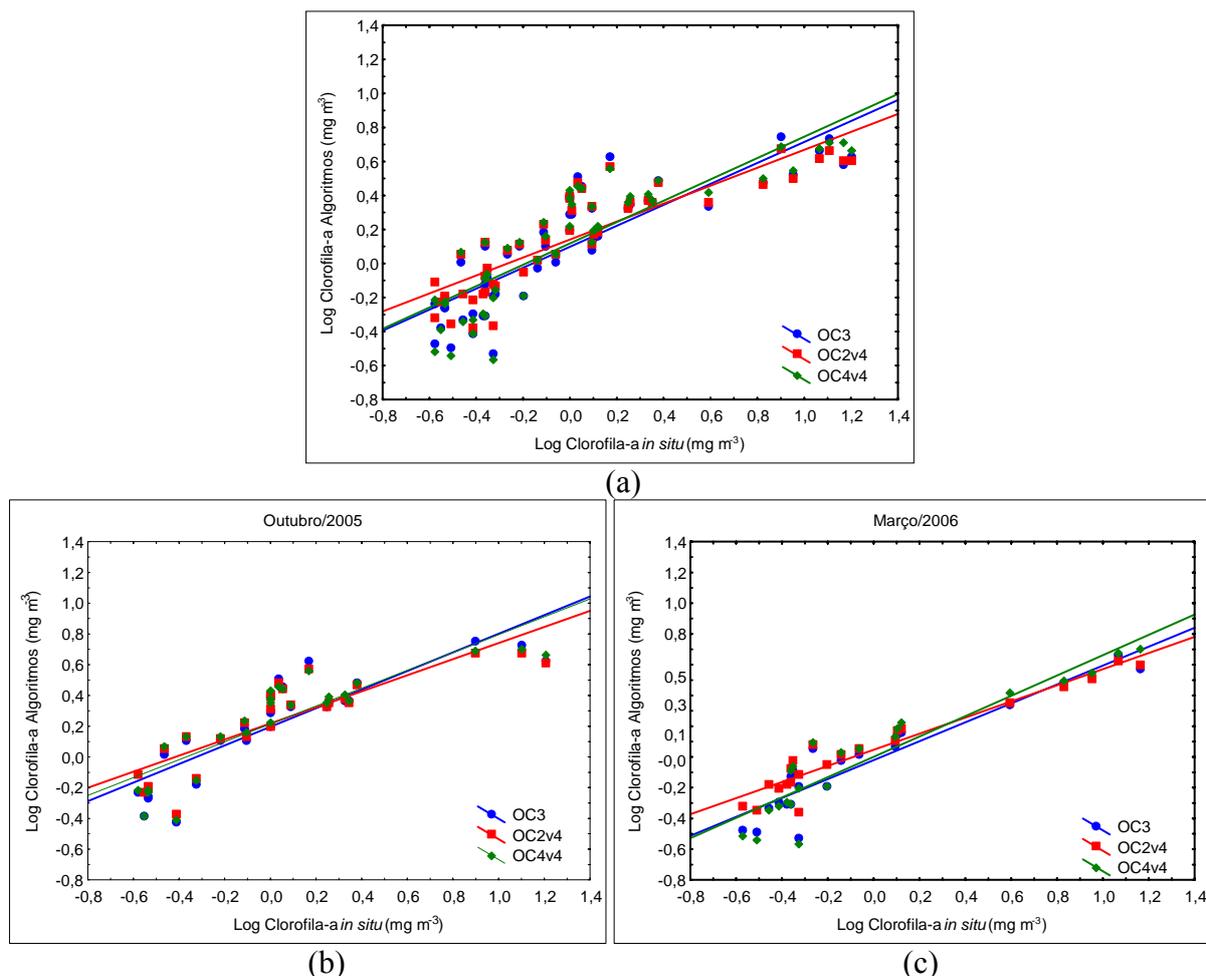


Figura 2. Diagramas de dispersão entre as concentrações de clorofila-a estimada pelos algoritmos OC3, OC2v4 e OC4v4 *versus* a concentração de clorofila-a medida *in situ*, para: (a) todo o conjunto de dados (n = 49); (b) outubro/2005, (n = 27), e; (c) março/2006 (n = 22).

Tabela 2. Parâmetros obtidos para os ajustes lineares entre a concentração de clorofila-a (*log*) obtida *in situ* e pelos algoritmos globais OC3, OC2v4 e OC4v4 (*log*).

Algoritmos	n	r	r ²	p	EMQ
OC3	49	0,8633	0,7453	0,0000	0,0788
OC2v4	49	0,8702	0,7573	0,0000	0,0967
OC4v4	49	0,8628	0,7444	0,0000	0,0819
OC3 – outubro/2005	27	0,8649	0,7480	0,000000006	0,0980
OC2v4 – outubro/2005	27	0,8569	0,7342	0,00000001	0,1163
OC4v4 – outubro/2005	27	0,8627	0,7443	0,000000007	0,1079
OC3 – março/2006	22	0,9449	0,8929	0,0000	0,0588
OC2v4 – março/2006	22	0,9588	0,9193	0,0000	0,0772
OC4v4 – março/2006	22	0,9340	0,8724	0,0000	0,0537

Os três algoritmos superestimam as concentrações de clorofila-a inferiores a aproximadamente $2,5 \text{ mg m}^{-3}$ e subestimam as concentrações superiores a $2,5 \text{ mg m}^{-3}$. Como visto anteriormente, a maior parte das concentrações de clorofila-a medidas *in situ* estão entre 0 e 2 mg m^{-3} (Figura 3).

Os resíduos das estimativas (desvios entre as concentrações de clorofila-a estimadas e as medidas *in situ*) mostraram-se dependentes da proporção entre MODC e a concentração de

Clorofila-a (Figura 4). Os erros de superestimativa se tornam maiores quanto maior a proporção MODC/Clorofila-a, sendo os resíduos melhor correlacionados em outubro/2005 (Figura 4).

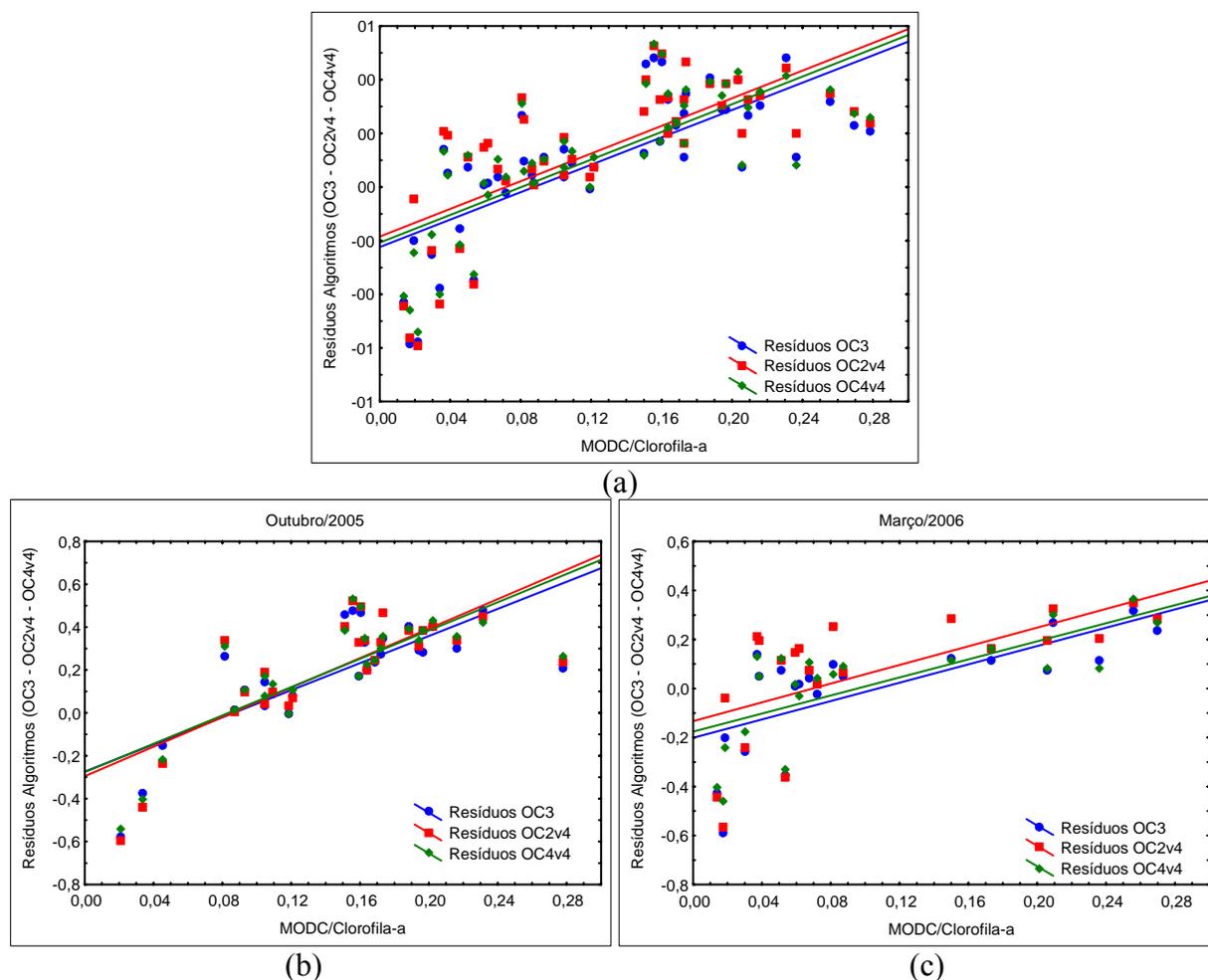


Figura 4. Diagramas de dispersão entre os erros de estimativa do algoritmo OC3, OC2v4 e OC4v4 e a razão MODC/Clorofila-a, para todo o conjunto de dados (a), para outubro/2005 e (b) para março/2006 (c).

Observamos uma relação positiva entre os resíduos dos algoritmos e a proporção Carotenóides/Clorofila-a. Mas no caso dos carotenóides, a correlação é muito maior em março/2006 ($r^2 = 0,58, 0,64$ e $0,50$, para o OC3, OC2v4 e OC4v4, respectivamente), que em outubro/2005. A proporção carotenóides/clorofila foi maior em março/2006 que em outubro/2005. Em março/2006 também foi observada uma intensa floração de *Trichodesmium erythraeum* durante os três primeiros dias de coleta (Carvalho et al., 2008), o que pode ter contribuído para o aumento da concentração de carotenóides neste período, além da interferência de pigmentos como a ficocianina e ficoeritrina, que possuem picos de absorção em torno de 495, 545 e 565 nm .

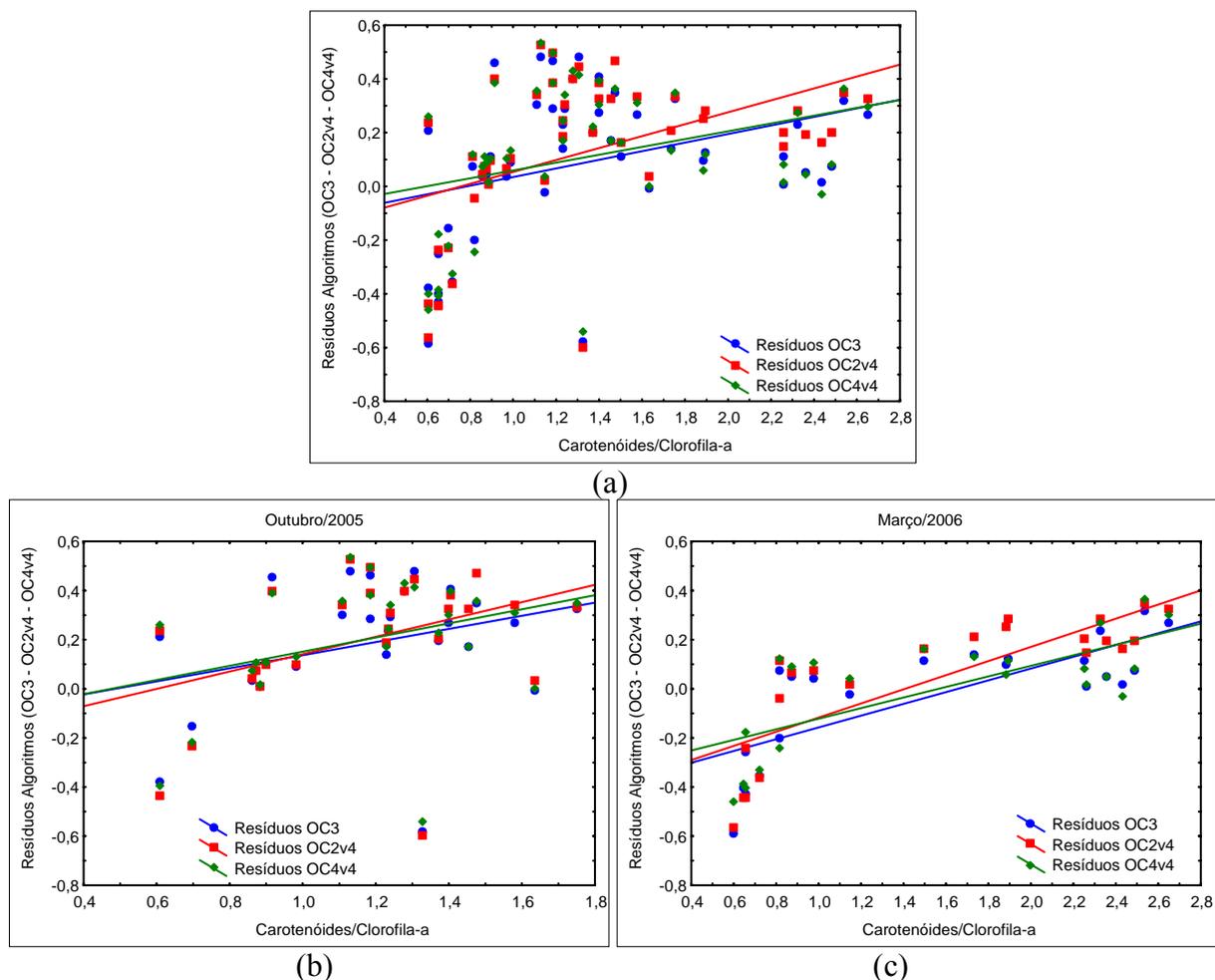


Figura 5. Diagramas de dispersão entre os erros de estimativa do algoritmo OC3, OC2v4 e OC4v4 e a razão Carotenóides/Clorofila-a, para todo o conjunto de dados (a), para outubro/2005 (b) e para março/2006 (c).

Outros autores também observaram que o algoritmo OC4v4 subestima as concentrações de clorofila em águas com altas concentrações de pigmentos e superestima as concentrações de clorofila-a em águas com baixas concentrações de pigmentos (Devred et al., 2005; Darecki e Stramski, 2005; Garcia et al., 2005). Devred et al. (2005) atribuem estes erros de estimativa às variações locais nas propriedades ópticas do material particulado e dissolvido, no caso, em uma região costeira do Atlântico Noroeste. Como solução a esta interferência, os autores propuseram um algoritmo semi-analítico que leva em consideração estas variações sazonais nas propriedades de absorção do fitoplâncton, MODC e particulado.

4. Conclusões

Os três algoritmos testados apresentam um bom desempenho na estimativa de clorofila-a na plataforma continental de Santos, mas todos superestimam a concentração de clorofila quando estas são mais baixas que $2,5 \text{ mg m}^{-3}$ e subestimam quando estão acima deste valor.

Os erros de estimativa dos três algoritmos estão relacionados principalmente à interferência de outros componentes opticamente ativos na água, como a MODC, e às variações na composição das comunidades fitoplanctônicas.

Os resultados mostram que os dados radiométricos obtidos *in situ* possuem um grande potencial para estimar a clorofila-a, mas que um algoritmo regional que leve em consideração os demais componentes ópticos presentes na água seria mais adequado para a plataforma continental de Santos.

Agradecimentos

À FAPESP, financiadora do Projeto ECOSAN, ao qual este trabalho está integrado. Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado à primeira autora. Ao Laboratório de Radiometria da Divisão de Sensoriamento Remoto (LARAD/DSR) do INPE, na pessoa da Dra. Elisabete C. Moraes, pelo empréstimo do espectroradiômetro e calibração da placa de referência. À equipe do laboratório PROFITO pela colaboração nas análises das amostras.

Referências

- Babin, M.; Stramski, D.; Ferrari, G.M.; Claustre, H.; Bricaud, A.; Obolensky, G.; Hoepffner, N. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. **Journal of Geophysical Research**, v. 108 (C7), pp. 4,1-4,20, 2003.
- Carvalho, M.; Giancesella, S.M.F.; Saldanha-Corrêa, F.M.P. *Trichodesmium erythraeum* Bloom on the Continental Shelf off Santos, Southeast Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 56(4), 2008, *in press*.
- Ciotti, A.M.; Lewis, M.R.; Cullen, J.J. Assessment of the relationships between dominant cell size in natural phytoplankton communities and the spectral shape of the absorption coefficient. **Limnology and Oceanography**, v. 47(2), pp. 404-417.
- Clark, G.L.; Ewing, G.C.; Lorenzen, C.J. Spectra of backscattered light from the sea obtained from aircraft as a measure of chlorophyll concentration. **Science**, v.167, p.1119-1121, 1970.
- Cota, G.F. Harrison, W.G.; Platt, T.; Sathyendranath, S. Bio-optical properties of the Labrador Sea. **Journal of Geophysical Research**, v. 108 (C7), pp. 1-14, 2003.
- Darecki, M.; Stramski, D. An evaluation of MODIS and SeaWiFS bio-optical algorithms in the Baltic Sea. **Remote Sensing of Environment**, v. 29, p.326-350, 2004.
- Deschamps, P.; Fougnie, B.; Frouin, R.; Lecomte, P.; Verwaerde, C. SIMBAD: a field radiometer for satellite ocean-color validation. **Applied Optics**, v. 43, n. 20, pp.4055-4069, 2004.
- Devred, E.; Fuentes-Yaco, C.; Sathyendranath, S.; Caverhill, C.; Maass, H.; Stuart, V.; Platt, T.; White, G. A semi-analytical seasonal algorithm to retrieve chlorophyll-*a* concentration in the Northwest Atlantic Ocean from SeaWiFS data. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 34(4), p. 356-367, 2005.
- Garcia C.A.E.; Garcia, V.M.T.; McClain, C.R. Evaluation of SeaWiFS chlorophyll algorithms in the Southwestern Atlantic and Southern Oceans. **Remote Sensing of Environment**, v. 95, p. 125-137, 2005.
- IOCCG. **Remote sensing of ocean colour in Coastal, and other optically-complex, waters**. Sathyendranath, S. (ed.), Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, Dartmouth, Canada, n.3, 2000. 140 p.
- Jeffrey, S.W.; Humphrey, G. F. New espectrofotometric equations for determining chlorophylls *a, b, c* and *c₂* in higher plants, algal and natural phytoplankton. **Biochem. Physiol. Pflanzen**. Bd.167, p. 191-194, 1975.
- Mueller, J.L.; Austin, R.W. **Ocean optics protocols for SeaWiFS validation, Revision 1**. Eds. Hooker, S.B.; Firestone, E.R. SeaWiFS Technical Report Series, v. 25, 67p., 1995.
- O'Reilly, J.E., and 24 Coauthors. **SeaWiFS Postlaunch Calibration and Validation Analyses, Part 3**. *NASA Tech. Memo. 2000-206892, Vol. 11*, S.B. Hooker and E.R. Firestone, Eds., NASA Goddard Space Flight Center, 2000. 49 p.
- O'Reilly, J.E.; Maritorena, S.; Mitchell, B.G.; Siegel, D.A.; Carder, K.L.; Garver, S.A.; Kahru, M.; McClain, C. Ocean Color chlorophyll algorithms for SeaWiFS. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. C11, 24,93724,953, 1998.
- Parsons, T.R.; Maita, Y.; Lalli, C.M. **A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis**. Pergamon Press, Oxford, 1984. 173 p.
- Saldanha-Corrêa, F.M.P.; Giancesella, S.M.F. & Barrera-Alba, J. J. A comparison of the retention capability among three different glass-fiber filters used for chlorophyll determinations. **Brazilian Journal of Oceanography**, v.52, p. 245-249, 2004.
- Steffen, C.A. Técnicas radiométricas com o Spectron SE-590. In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto (8), 1996, Salvador. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 1996. Artigos, p. 969-975.