



BIOMONITORAMENTO CONTÍNUO DE ÁGUAS DO PELD-BAÍA DE GUANABARA: INTENSA VARIAÇÃO NICTEMERAL DE GASES METABÓLICOS NA CONDIÇÃO EUTRÓFICA TROPICAL

Humberto Marotta^{1,2,3}, Roberta Bittencourt Peixoto^{1}, Tainan da Fonseca Fernandes^{1,2},
Vinícius Peruzzi de Oliveira^{4,5}, Rodrigo Costa⁶, Ricardo Keim^{3,6}, Carlos Musetti^{3,6,7}, Leticia
Cotrim da Cunha^{3,6,7,9}, Gleyci Moser^{7,8}, Ricardo Pollery^{4,5} & Luana Pinho^{3,6}*

¹ Universidade Federal Fluminense, Centro de Gerenciamento de Água e Biomassa, Programa de Pós-Graduação em Geociências (Geoquímica Ambiental), Laboratório de Ecossistemas e Mudanças Globais/ Laboratório Internacional de Câmbio Global, Av. Edmundo March, s/n°, CEP: 24210-310, Niterói, RJ, Brasil.

² Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geografia, Programa de Pós-Graduação em Geografia, Laboratório de Geografia Física, Av. Gal. Milton Tavares de Souza, s/n°, CEP: 24210-346, Niterói, RJ, Brasil.

³ Universidade Federal de Rio Grande, Rede Brasileira de Pesquisa em Acidificação dos Oceanos, CEP: 96203-000, Rio Grande, RS, Brasil

⁴ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia, Departamento de Biologia Marinha, Laboratório de Biogeoquímica, Prédio Inter bloco A-F, Av. Carlos Chagas Filho, 373 - Ilha do Fundão – Cidade Universitária, CEP: 21941-971, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia, Unidade Multiusuários de Análises Ambientais, Prédio Inter bloco A-F, Av. Carlos Chagas Filho, 373 - Ilha do Fundão – Cidade Universitária, CEP: 21941-971, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁶ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Oceanografia, Laboratório de Oceanografia Química, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP: 20550-900, Pavilhão João Lyra Filho, sala 4008E, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁷ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP: 20550-900, Pavilhão Lyra Filho, sala 4018E, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁸ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Oceanografia Biológica, Laboratório de Ecologia e Cultivo do Fitoplâncton Marinho, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP: 20550-900, Pavilhão João Lyra Filho, 4º andar, sala 4019 Bloco E, - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rede Clima, Sub-Rede Oceanos, Av. dos Astronautas, 1758, Jd. da Granja CEP: 12227-010, São José dos Campos, SP, Brasil.

Emails: humbertomarotta@id.uff.br, bbpeixoto34@hotmail.com (*autor correspondente), tainan_fonseca@id.uff.br, viniciusperuzzi@gmail.com, rodrigoalbuc@gmail.com, ricardo-keim@hotmail.com, carlosaugustomusetti@hotmail.com, lcotrim@uerj.br, gleyci_moser@uerj.br, rcpollery@gmail.com, luana.pinho@uerj.br.

Resumo: Evidências crescentes indicam importantes consequências de mudanças globais relacionadas a eutrofização, hipóxia, acidificação e balanço de gases envolvidos na síntese e degradação biológicas de matéria orgânica (*i.e.*, metabolismo) nas águas costeiras tropicais. No entanto, a escassez de dados sobre a variação nictemeral dos principais gases metabólicos (*i.e.*, oxigênio -O₂- e dióxido de carbono -CO₂-) ainda restringe nossa compreensão sobre a ciclagem de carbono (C) nesses ecossistemas quentes altamente

produtivos, especialmente em condições eutróficas. O objetivo do presente estudo foi analisar a variação nictemeral da pressão parcial de ambos os gases metabólicos (pO_2 e pCO_2), bem como de parâmetros físico-químicos da água ao longo do inverno de 2018 em uma praia de baía tropical altamente eutrofizada (Baía de Guanabara, região metropolitana do Rio de Janeiro, Brasil), no âmbito dos primeiros resultados do Biomonitoramento Contínuo de Águas do Programa Ecológico de Longa Duração da Baía de Guanabara (*BiCA/PELD-Guanabara*). Os resultados indicaram intensas alternâncias de supersaturação e subsaturação de CO_2 entre os períodos noturno e diurno respectivamente, bem como o oposto para O_2 . Além disso, a relação negativa de CO_2 e temperatura da água foi muito superior à esperada por processos físico-químicos, confirmando a predominância de controles biológicos sobre CO_2 , acidificação e hipóxia nas águas costeiras eutróficas superficiais. No entanto, declínios matinais de CO_2 acompanhando aumentos de temperatura não foram observados em todos os meses, também revelando o papel da pluviosidade sobre a mediana diária de pCO_2 , provavelmente devido à redução de radiação solar aos autótrofos e incrementos de substratos orgânicos aos heterótrofos ou aportes alóctones desse gás. Como conclusão, intensas variações de curto prazo em gases metabólicos podem apresentar profundas implicações ao balanço de C nas águas costeiras tropicais eutróficas, um componente das mudanças globais que deveria ser melhor avaliado em programas de monitoramento.

Palavras-Chave: Gases de efeito estufa; acidificação; hipóxia; eutrofização; variação nictemeral.

CONTINUOUS WATER BIOMONITORING IN THE LTER- GUANABARA BAY: STRONG WITHIN-DAY VARIATION OF METABOLIC GASES IN TROPICAL EUTROPHIC CONDITIONS: Growing evidence indicates important global change consequences related to eutrophication, hypoxia, acidification and the balance of gases involved in the biological synthesis and degradation of organic matter (*i.e.*, metabolism) in tropical coastal waters. However, the scarcity of data on within-day variation in main metabolic gases (*i.e.*, oxygen - O_2 - and carbon dioxide - CO_2 -) still constrains our understanding of carbon (C) cycling in these highly productive warm ecosystems, especially at eutrophic conditions. Here, the aim was to assess the within-day variation of the partial pressure of both metabolic gases (pO_2 and pCO_2) associated to water physico-chemical parameters over the winter of 2018 in a beach of highly eutrophic tropical bay (Guanabara Bay, metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil), within the scope of the first results of the Continuous Biomonitoring of Waters of the Long-term Ecological Research Program in the Guanabara Bay (*BiCA/PELD-Guanabara*, acronym in Portuguese). As a result, intense shifts of supersaturation and undersaturation of CO_2 between nocturnal and diurnal periods respectively, and the opposite for O_2 were observed. In addition, the negative relationship of CO_2 and water temperature was much higher than that expected by physical-chemical processes, confirming the predominance of biological controls on pCO_2 , acidification and hypoxia in surface eutrophic waters. However, morning declines in pCO_2 with increasing temperature were not observed in all months, also revealing the role of rainfall on daily medians of pCO_2 , likely due to decreased solar radiation to autotrophs and increased terrestrial organic substrates to heterotrophs or the allochthonous CO_2 contributions. In conclusion, strong short-term variations in metabolic gases may have profound implications for C balance in eutrophic tropical coastal waters, a component of global change that should be better assessed in monitoring programs.

Key-words: Greenhouse gases; acidification; hypoxia; eutrophication; within-day variation.

INTRODUÇÃO

Os ecossistemas aquáticos costeiros apresentam condições físico-químicas e processos de ciclagem de carbono (C) relativamente dinâmicos em virtude da complexidade de aportes terrestres, dulcícolas e marinhos no curto prazo de horas a dias (Liu *et al.* 2018), dificultando inclusive sua

logística de estudo (Tosic *et al.* 2018). Os principais gases que são liberados pela atividade biológica de síntese e degradação de matéria orgânica nas águas são o oxigênio (O_2) e o dióxido de carbono (CO_2), respectivamente (Odum 1956, Hanson *et al.* 2003, Duarte & Prairie 2005, Staehr *et al.* 2012, Hoellein *et al.* 2013, Obrador *et al.* 2014). Em razão das variações de luminosidade nictemeral (Selvam *et al.*

1994, Staehr & Sand-Jensen 2007, Staehr *et al.* 2012, Sawabini *et al.* 2015), de maré (Jeffrey *et al.* 2018) e meteorológicas (Murrell *et al.* 2018), o dinamismo desses gases metabólicos ao longo do ciclo de 24h é comumente elevado. Nas baixas latitudes quentes, condições favoráveis de temperatura e incidência solar o ano inteiro podem intensificar as respostas metabólicas envolvidas na ciclagem de C nos ecossistemas aquáticos, principalmente frente às variações naturais e antropogênicas dos seus fatores controladores (Marotta 2006, Marotta *et al.* 2009a, Marotta *et al.* 2010a).

Dentre uma das mais relevantes mudanças globais, a eutrofização é comumente associada à hipóxia ou à anoxia nos mares costeiros, uma vez que a maior turbidez causada pelos próprios produtores primários estimulados pelo enriquecimento de nutrientes pode atenuar a radiação solar na coluna d'água e aumentar, por consequência, a mortalidade e a subsequente disponibilidade de substratos orgânicos à remineralização biológica (Breitburg *et al.* 2018). O processo de eutrofização tem sido cada vez mais intensificado pela frequente carência de infraestrutura de coleta e tratamento de efluentes na bacia de drenagem (Breitburg *et al.* 2018), especialmente no Brasil (Borges *et al.* 2009, Barcellos *et al.* 2019). Nesse sentido, o avanço da urbanização desprovida da adequada infraestrutura de saneamento tem evidenciado uma importante relação entre o enriquecimento das águas em nutrientes (*i.e.*, eutrofização) e as variações dos gases O_2 e CO_2 nas águas costeiras tanto a curto e longo prazos (*e.g.*, flutuações em 24h e na escala interanual respectivamente), a qual necessita ser melhor compreendida em especial nas condições tropicais altamente dinâmicas (Marotta *et al.* 2010a, Cotovicz *et al.* 2015, Cotovicz *et al.* 2016a). A eutrofização antropogênica pelo aporte de efluentes domésticos não tratados pode estimular ambos os processos metabólicos de síntese e degradação de matéria orgânica, incrementando também sua variabilidade, o que causa intensa alternância entre períodos de subsaturação e supersaturação de CO_2 nas águas costeiras tropicais (Marotta *et al.* 2010a). Apesar da alta variabilidade resultante do metabolismo, ainda há escassez de dados ao longo de ciclos nictemeris que abranjam coletas tanto diurnas quanto noturnas em tais ecossistemas submetidos à intensa eutrofização.

Diversos monitoramentos de longo prazo têm sido realizados com substancial êxito nas águas tropicais, os quais têm contribuído para um melhor entendimento sobre as consequências das mudanças globais (Ribeiro & Kjerfve 2002, Esteves *et al.*, 2004, Muelbert *et al.* 2019), destacando o papel de ações de diferentes sítios do Programa Ecológico de Longa Duração (PELD) em ecossistemas aquáticos da costa brasileira (Ribeiro & Kjerfve 2002, Esteves *et al.*, 2004, Muelbert *et al.* 2019). No entanto, devido à extensa área e à limitação de recursos, os delineamentos amostrais em geral necessitam se restringir à apenas uma coleta em determinado horário, tornando dados noturnos uma premente lacuna do conhecimento científico (Cotovicz *et al.* 2015), de difícil direcionamento inclusive por questões de segurança. Apesar da potencial importância das mudanças de curto prazo na qualidade da água (Paranhos *et al.* 1998) e do desenvolvimento de equipamentos autônomos (*e.g.*, boias acopladas a sensores), tornando mais acessíveis as ações de monitoramento de alta resolução temporal (LaBuhn, & Val Klump 2016), ainda não há conjunto de dados de longo prazo que contemplem tanto pressão parcial de O_2 (pO_2) quanto de CO_2 (pCO_2) nas águas costeiras tropicais eutróficas.

Nesse sentido, a Baía de Guanabara pode ser um importante modelo de estudo sobre as variações nos gases relacionados ao metabolismo aquático (O_2 e CO_2) em regiões costeiras tropicais altamente impactadas pelo aporte de efluentes urbanos não tratados. O projeto de Biomonitoramento Contínuo de Águas (BiCA), executado no âmbito do Programa Ecológico de Longa Duração da Baía de Guanabara (PELD-Baía de Guanabara) desde o final de 2017, surge com a missão de integrar a variabilidade de curto e longo prazos em águas costeiras eutrofizadas por grandes aportes de esgotos não tratados. No presente estudo, o objetivo foi analisar a variação nictemeral da pressão parcial de gases metabólicos (pO_2 e pCO_2) e de parâmetros físico-químicos da água (nutrientes, carbono orgânico, pH, salinidade e clorofila-*a*) ao longo do inverno de 2018 em uma praia de baía tropical altamente eutrofizada (Praia do Catalão, Baía de Guanabara, estado do Rio de Janeiro, Brasil), no âmbito dos primeiros resultados do Projeto BiCA/PELD-Baía de Guanabara.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

O local de coleta é o píer da praia do Catalão, situada na Ilha do Fundão, porção oeste da baía de Guanabara (22° 50' 21.61"S; 43° 13' 28.07"W, datum WGS84), estado do Rio de Janeiro (Sudeste do Brasil). A baía de Guanabara está encaixada no *Graben* da Guanabara, formada durante o Paleoceno (Almeida & Carneiro 1998). De acordo com a evolução paleoambiental, a rede hidrográfica dessa baía é considerada afogada. Os rios que alcançavam o mar no início da transgressão marinha (~ 18 mil anos AP) foram inundados pelo oceano costeiro até o último máximo transgressivo (~ 6-5 mil anos AP), quando o nível do mar mais elevado (cota batimétrica entre 50 a 40 m acima do nível atual) passou a recuar gradativamente até estabilizar-se no atual (Amador 2012). A profundidade máxima do ecossistema alcança 58 m no seu canal central (*i.e.*, paleocanal central da antiga rede hidrográfica), embora a maior parte do espelho d'água (~ 84 %) apresente condição mais rasa do que 10 m (Ribeiro & Kjerfve 2002). No geral, a baía de Guanabara é caracterizada por um tempo de residência de água relativamente curto ~12 dias e um regime de micromarés especialmente semidiurno com amplitude média de 0,7 m (Kjerfve *et al.* 1997), sendo que no local de coleta a profundidade média alcança ~ 1,1 m e varia entre ~ 0,5 e ~ 1,5 m em ciclos de maré de sizígia.

A partir da classificação de Köppen-Geiger (Peel *et al.* 2007), o clima da área de estudo é considerado Tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw), apresentando intensa influência marinha associada à maior vazão de água doce no período mais chuvoso de setembro a maio do que no período mais seco de junho a agosto (Fistarol *et al.* 2015). As diferenças sazonais na vazão de água doce causam tipicamente diferentes níveis de diluição de água marinha ao longo do ano, apresentando menores salinidades nas águas superficiais no verão (Kjerfve *et al.* 1997). Os dados da estação meteorológica mais próxima, distante 6 km do local de coleta (Estação São Cristóvão), indicam variação sazonal tanto da temperatura do ar e da velocidade do vento quanto da pluviosidade (Alerta Rio 2018). Ao longo dos 13 anos anteriores ao período estudado (2005 - 2018), os valores mensais de temperatura média do ar (temperatura mínima - temperatura

máxima) variaram, em média, entre 22,3 °C (20,9 - 23,9 °C) nos meses de junho a agosto (inverno) e 27,7 °C (25,3 - 30,3 °C) nos meses de dezembro a fevereiro (verão). Nesse período, a pluviosidade acumulada mensal média variou de 31 a 48 mm e de 131 a 669 mm nos meses de inverno e verão, respectivamente.

Na atualidade, a bacia de drenagem da baía de Guanabara apresenta ~11 milhões de habitantes e, dentre seus limites, se localiza a maior parte dos municípios da região metropolitana do Rio de Janeiro, considerada a segunda maior em população e produto interno bruto do Brasil (IBGE 2010). Por sua vez, a praia do Catalão é uma das áreas da baía que mais recebem efluentes urbano-industriais não tratados e onde a taxa de renovação hídrica é relativamente mais lenta que no setor central da baía, contribuindo para maiores concentrações de nutrientes, matéria orgânica e contaminantes em suas águas (Fries *et al.* 2018). Apesar de integrar o Parque da Mata Atlântica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, ser muito frequentada para recreação ou pesca pela população local e representar um relevante polo de ensino, pesquisa e extensão pela comunidade acadêmica, as águas da praia do Catalão são poluídas. Dentre as sub bacias que mais contribuem à descarga de água poluída no setor oeste da BG, influenciando consequentemente essa praia (Figura 1), destacam-se Irajá, Faria, São João de Meriti e Ilha do Governador (Fries *et al.* 2018) que abrangem áreas com notória carência de saneamento ambiental. A logística de amostragem apoia-se nas instalações do Hangar da UFRJ, que conta com espaço adaptado para laboratório, congeladores e geladeiras para conservação de amostras e acomodação da equipe de coleta.

Delimitação de estudo e sistema de coleta

Ao longo de um ciclo de 24 h em cada mês do inverno de 2018 (25 e 26 de junho, 30 e 31 de julho, 22 e 23 de agosto) em maré de sizígia ou períodos próximos, foram realizadas análises contínuas da pressão parcial de CO₂ (*p*CO₂) em alta resolução temporal (intervalo de 1 min) nas águas superficiais ~25 cm de profundidade na praia do Catalão (Ilha do Fundão, Baía de Guanabara, Brasil). Outras variáveis físico-químicas foram determinadas em intervalos de 2 horas em amostras discretas de água (12 h - 14 h - 16 h - 18 h - 20 h - 22 h - 00 h - 02 h - 04 h - 06 h - 08

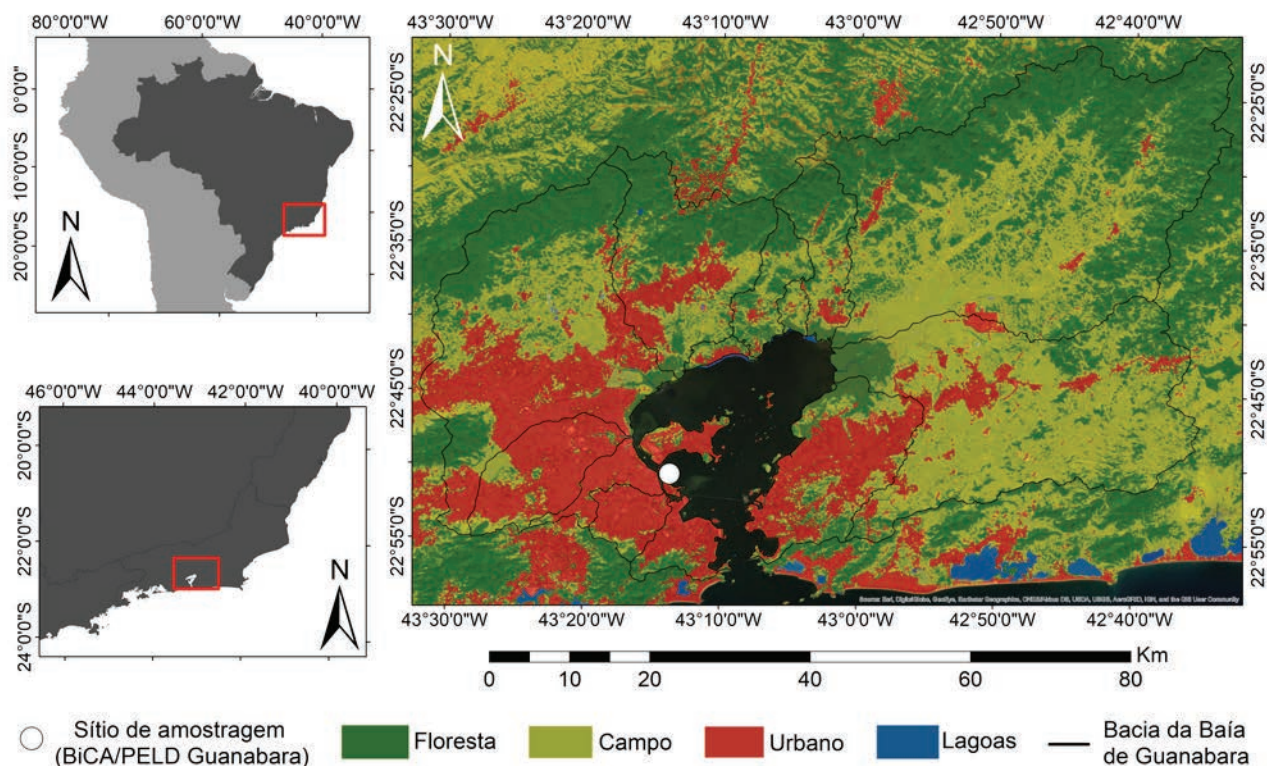


Figura 1. Local de amostragem do projeto Biomonitoramento Contínuo de Águas (BiCA), Baía de Guanabara – Rio de Janeiro, associado ao uso e cobertura do solo nas suas adjacências e na bacia de drenagem dessa baía. Imagem de Satélite Landsat 8 – 2018.

Figure 1. Sampling site of the Continuous Water Biomonitoring Project (BiCA) - Guanabara Bay, Rio de Janeiro, associated to land use and cover of its surroundings and the watershed of this bay. Satellite Images Landsat 8 – 2018.”

h - 10 h - 12 h), incluindo a retirada de uma amostra por horário para determinação das concentrações de nutrientes (nitrito, nitrato, N-amoniaco e fosfato), carbono orgânico dissolvido (COD) e clorofila-*a* em triplicatas analíticas. Além disso, oxigênio dissolvido (OD), temperatura, salinidade e pH foram determinados imediatamente após a coleta em cada um desses horários. A coleta nas águas superficiais foi realizada por meio de sistema de bombeamento hidráulico sem borbulhamento, instalado em um píer onde se encontra uma bomba flutuante acompanhando a oscilação de maré (modelo *SP 3 Dirt-karcher*) e interligada a encanamento de PVC hermeticamente vedado até central de processamento das amostras (~70 m de distância) com vazão de água constante (~1,8 L min⁻¹). Finalmente, as variáveis estudadas nas águas foram relacionadas aos dados de oscilação de maré e meteorológicos (pluviosidade, temperatura do ar e velocidade do vento) nos mesmos horários e dias de coleta. A periodicidade dos dados de altura de maré e meteorológicos foi de 60 e 15 min

respectivamente, obtidos através de Tábua de maré (Estação Praça XV) e da Prefeitura do Rio de Janeiro (Estação de São Cristóvão), distantes ~ 7 e 6 km do local de estudo, respectivamente. Todos os detalhes sobre a obtenção de cada variável são descritos na seção de Métodos Analíticos.

Métodos analíticos

A condição da água na praia do Catalão foi classificada quanto ao estado trófico utilizando o índice de estado trófico (IET) adaptado de (Carlson 1977) e proposto por (Lamparelli 2004) durante os dias estudados para o inverno de 2018. A $p\text{CO}_2$ nas águas marinhas foi determinada por meio da “técnica de equilíbrio” adaptada de Frankignoulle *et al.* (2001), na qual um equilibrador (*i.e.*, um tubo de acrílico cilíndrico acoplado à bomba de homogeneização interna entre o ar superior - *headspace* - e a água abaixo) encontra-se em sistema fechado com um analisador de CO_2 por infravermelho (EGM-4® PPSsystems), recebendo continuamente fluxo de água da baía desde sua

porção superior e de saída também constante pela porção inferior (~1,8 L min⁻¹). No sentido de minimizar o volume de ar no interior do tubo e otimizar a troca gasosa, o equilibrador é preenchido com esferas de vidro (Frankignoulle *et al.* 2001), possibilitando equilíbrio de $p\text{CO}_2$ da água com o ar na parte superior (*headspace*) de forma eficiente (Abril *et al.*, 2006). O ar passa por tubos de Tygon ou politetrafluoretileno (ambos materiais à prova de vazamento de gás) até alcançar uma coluna cilíndrica prévia ao analisador (altura de 180 mm e diâmetro de 42.5 mm) e preenchida com dissecante (*drierite*; solução de sulfato de cálcio (CaSO₄)), o qual é trocado sempre que alcança o limite de umidade recomendado para o equipamento (~2 %) e pode ser regenerado em estufa a 100 °C. Os dados de saída de $p\text{CO}_2$ em ppm foram convertidos para μatm por meio da seguinte fórmula:

$$p\text{CO}_2 \text{ eq} = x\text{CO}_2 \text{ eq} \cdot (\text{Peq} - \text{Pw}(\text{eq})),$$

onde $x\text{CO}_2 \text{ eq}$ é a fração molar do CO₂ no ar seco e $\text{Pw}(\text{eq})$ é a pressão do vapor d'água (em atm) calculada para a temperatura do equilibrador (Weiss *et al.* 1980). A pressão de vapor d'água é dada pela seguinte fórmula, na qual pH_2O depende da salinidade (S) em partes por mil (Weiss *et al.* 1980):

$$\text{pH}_2\text{O} = 24.4543 - 67.4509 (100/T) - 4.8489 \ln (T/100) - 0.000544S$$

As concentrações de CO₂ dissolvido na água ($\mu\text{moles L}^{-1}$) observadas foram calculadas usando o programa CO₂calc (Robbins *et al.* 2010) e os princípios da lei de Henry, assumindo a média de $p\text{CO}_2$ continuamente mensurada em intervalos de 1 min durante 30 min próximos à cada horário de coleta discreta e os respectivos valores de pH (escala NBS), temperatura da água e salinidade (Weiss, 1974). Foram estimadas também as concentrações esperadas de CO₂ dissolvido para as variações (mínimo – máximo) de salinidade e temperatura observadas nas águas da baía de Guanabara no período estudado. Dessa forma, um papel mais pronunciado do metabolismo aquático sobre a pressão parcial de CO₂ poderia ser inferido a partir de uma maior discrepância entre suas concentrações esperadas pelo efeito da solubilidade (*i.e.*, efeito físico-químico da salinidade ou temperatura) e aquelas observadas nas águas.

Por sua vez, a $p\text{O}_2$ foi determinada a partir das concentrações de OD e temperatura da água mensuradas em cada horário de coleta utilizando um oxímetro digital (YSI Pro ODO), o qual foi previamente calibrado com ar atmosférico umedecido e imerso em um tubo de acrílico preenchido continuamente com a mesma entrada de água de baía conectada ao equilibrador de CO₂. A $p\text{O}_2$ foi calculada a partir da lei de Henry com as apropriadas correções de temperatura e salinidade associada à solubilidade de OD (Garcia & Gordon 1992).

Em intervalos de 2 horas ao longo do ciclo nictemeral, foram coletadas amostras discretas para mensuração *in situ* de salinidade por meio de um condutivímetro (WTW Cond 330i) e pH por um pHmetro (PH221 digital portátil) previamente calibrados. Logo após cada amostragem discreta, retirou-se uma alíquota de água filtrada (filtro de fibra de vidro Whatmann GF/F 0,7 μm) para análises das concentrações de nutrientes dissolvidos (nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal e fosfato), segundo Grasshoff *et al.* (1999). Os respectivos filtros com o material particulado de volume de água conhecido para clorofila-*a*, bem como amostras de água total para formas totais de nutrientes (nitrogênio e fósforo) foram congeladas. Outra parte das amostras de água filtrada foi acidificada a $\text{pH} < 2,0$ com uso de ácido fosfórico 85 % para análises das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD). No laboratório, as concentrações de nutrientes dissolvidos foram determinadas por métodos espectrofotométricos em um analisador automático por injeção em fluxo (FiaStar 5000 FOSS), enquanto as de COD a partir do método de oxidação catalítica por combustão em um analisador de carbono orgânico total (TOC-L, Shimadzu), seguindo procedimentos de rotina (Carranzo 2012). As concentrações de clorofila-*a* foram determinadas em cada filtro a partir do método espectrofotométrico tricromático, utilizando-se extração com acetona 90% e posterior armazenamento em freezer a -20 °C pelo período de 24 h (Jeffrey & Humphrey 1975).

Os dados de oscilação de maré foram coletados a partir da Tábua de Maré do Porto do Rio de Janeiro – Ilha Fiscal (22° 53' 8" S; 43° 10' 0" W), disponibilizada no sítio da Marinha do Brasil <<https://www.marinha.mil.br/chm/tabuas-de-mare>>. Tais dados correspondem às marés baixas e altas (baixa-mar

e preamar) durante o período de coleta, de forma que foi utilizado o programa PACmaré para estimar os demais níveis em intervalos de 15 min a partir de componentes astronômicos integrados em um período de 28 anos (Franco 1992). Os dados meteorológicos de temperatura do ar, pluviosidade e velocidade do vento foram obtidos também em intervalos de 15 min no sítio da Prefeitura do Rio de Janeiro <<http://alertario.rio.rj.gov.br/documentos/climatologiamensal/>>.

Finalmente, a partir dos dados de $p\text{CO}_2$ tanto no ar quanto na água do mar, temperatura, salinidade, pressão atmosférica e velocidade do vento foi possível calcular o fluxo deste gás na interface água-atmosfera em $\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$:

$$\text{FCO}_2 = \alpha k ([p\text{CO}_2]_{\text{mar}} * \text{Kh} - [\text{CO}_2]_{\text{ar}})$$

na qual α é o fator de enriquecimento químico (Wanninkhof & Knox 1996); k é a velocidade do pistão (cm h^{-1} ; Cole & Caraco 1998); $[p\text{CO}_2]_{\text{mar}}$ (μatm) é a pressão parcial de CO_2 observada na água superficial; Kh (mol/L*atm) é a constante de Henry para esse gás nas condições observadas de temperatura e salinidade (Weiss, 1974); bem como $[\text{CO}_2]_{\text{ar}}$ ($\mu\text{mol/L}$) é a concentração desse gás que a água teria em equilíbrio com a atmosfera subjacente, assumindo a concentração média de CO_2 de 415 ppm observada no meio atmosférico em Julho de 2018 na estação de coleta. Nessa fórmula, a concentração de CO_2 observada na água é calculada pelo produto $[p\text{CO}_2]_{\text{mar}} * \text{Kh}$.

Tratamento estatístico

No sentido de avaliar se as características físico-químicas da água e os parâmetros meteorológicos estavam correlacionados com os gases metabólicos, foi utilizado o método de ordenação pela análise de componentes principais (ACP) (Mardia & Kent 1979, Gómez-Rubio 2017) com os dados previamente padronizados (Jolliffe & Cadima 2016). Como os dados não apresentaram distribuição Gaussiana mesmo após diversas transformações (D'Agostino & Pearson, $p < 0,05$), diferenças entre meses de estudo foram comparadas descrevendo medianas e intervalos de interquartil 25/75 %. Portanto, as diferenças entre medianas foram avaliadas por meio do teste de Kruskal-Wallis, seguido do pós-teste de Dunn (nível de significância $p < 0,05$). Somente os dados de clorofila-*a* foram comparados

com o teste Mann-Whitney (nível de significância $p < 0,05$) devido a não ter sido coletado no mês de agosto por razões logísticas. Por sua vez, as concentrações de CO_2 , salinidade e temperatura da água foram transformadas para $Y = \log(y)$ e apresentaram distribuição normal (D'Agostino & Pearson, $p > 0,05$). Dessa forma, regressões lineares par a par (nível de significância $p < 0,05$) foram realizadas entre as concentrações esperadas deste gás pelo efeito da solubilidade ou aquelas observadas nas águas da baía de Guanabara em relação a cada uma das variáveis físico-químicas. A comparação das inclinações de regressão linear entre as concentrações de CO_2 observadas e esperadas em relação à salinidade ou à temperatura permitiu avaliar o potencial papel do metabolismo aquático sobre a variação de ambas variáveis físico-químicas nas águas. As concentrações de CO_2 na água do mar ($\mu\text{mol L}^{-1}$) foram calculadas a partir de parâmetros na camada superficial: i) valor médio de $p\text{CO}_2$ (μatm) para cada observação discreta (~30 min de observação no sistema Analisador de CO_2 e equilibrador); ii) pH (escala NBS) de cada observação discreta; iii) temperatura e salinidade medidos a cada observação discreta, usando o programa CO_2Calc (Robbins *et al.* 2010). Por sua vez, as concentrações de CO_2 esperadas no meio aquático em equilíbrio ao atmosférico ($\mu\text{mol L}^{-1}$) foram calculadas para as amplitudes de temperatura (mínima – máxima, com intervalo de 0,5 °C assumindo a salinidade média do período) e salinidade (mínima – máxima, com intervalo de 0,5 assumindo a temperatura média do período), as quais foram observadas na água do mar. Todos os gráficos e testes estatísticos foram realizados utilizando o programa GraphPadPrism 8.0® e R Project (R Core Team 2013) utilizando o pacote ggplot Vincent Q. Vu (2011).

RESULTADOS

Fatores ambientais

A ACP revelou um agrupamento nos dados de acordo tanto com os horários quanto aos meses amostrados. No eixo 1 (36,7 % da variância explicada) projetam-se positivamente a $p\text{CO}_2$ e o nitrito (NO_2^-) e negativamente a $p\text{O}_2$ e o pH. Já no eixo 2 (20,3 %) projetam-se positivamente o COD e a salinidade e negativamente o fosfato, N-amoniacal e nitrato (PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^-), e clorofila-*a* (Figura

2). Assim, foram positivamente correlacionados $p\text{CO}_2$ e nitrito (NO_2^-) (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,35$); $p\text{O}_2$ e pH (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,78$); $p\text{O}_2$ e temperatura (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,41$); temperatura e clorofila-*a* (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,11$); e inversamente correlacionados nitrito (NO_2^-) e pH (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,43$); nitrito (NO_2^-) e $p\text{O}_2$ (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,54$); $p\text{CO}_2$ e pH (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,74$); nitrato (NO_3^-) e salinidade (regressão linear $p < 0,05$, $R^2 = 0,12$).

Variação meteorológica

A temperatura do ar apresentou tendência de redução nos horários noturnos e aumento pela manhã nos meses estudados, exceto no ciclo de 24 h em Julho, quando seus valores continuaram mais baixos (Figura 3). Esse padrão se refletiu em mediana diária (25/75 % interquartil) menor em

Julho do que em Junho ou Agosto, alcançando 22,7 (22,1/23,3) °C em comparação a 25,1 (22/27,4) e 24 (22,4/26,2) °C, respectivamente. A pluviosidade acumulada de 30 dias prévios à coleta foi mais elevada em agosto do que em junho e julho, alcançando 59,6, 16,4 e 17,6 mm respectivamente, embora dentre os ciclos de 24 h amostrados, a única ocorrência de precipitação tenha sido em julho. Em relação aos valores mensais de temperatura média do ar e da precipitação acumulada ao longo do período de 2005 a 2018, foram observadas tendências não significativas de aumento ou diminuição (regressão linear $p > 0,05$). Além disso, as medianas de temperatura média do ar e pluviosidade acumulada observadas nesses três meses podem ser consideradas típicas, uma vez que se encontraram na amplitude de interquartil de 25-75 % assumindo todas as estações de inverno durante esses 13 anos.

2

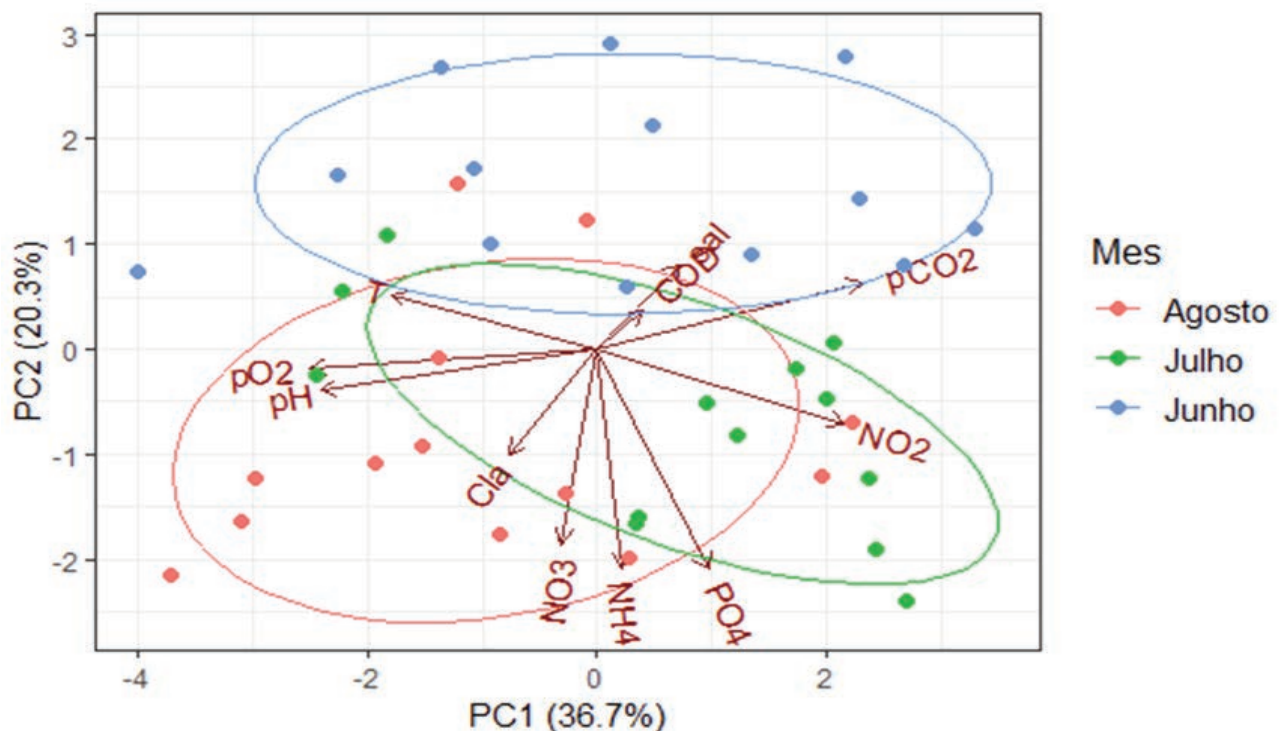


Figura 2. Análise de componentes principais (ACP) com os dados de gases metabólicos ($p\text{CO}_2$ e $p\text{O}_2$) e parâmetros físico-químicos da água (temperatura da água, pH, clorofila-*a*, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , COD e salinidade) no local de estudo e agrupados pelos meses do inverno de 2018: junho (azul), julho (verde) e agosto (coral).

Figure 2. Principal component analysis (PCA) based on data of metabolic gases ($p\text{CO}_2$ and $p\text{O}_2$) and physicochemical parameters of the water (water temperature, pH, chlorophyll-*a*, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , COD and salinity) in the study site grouped by winter months of 2018: June (blue), July (green) and August (coral).

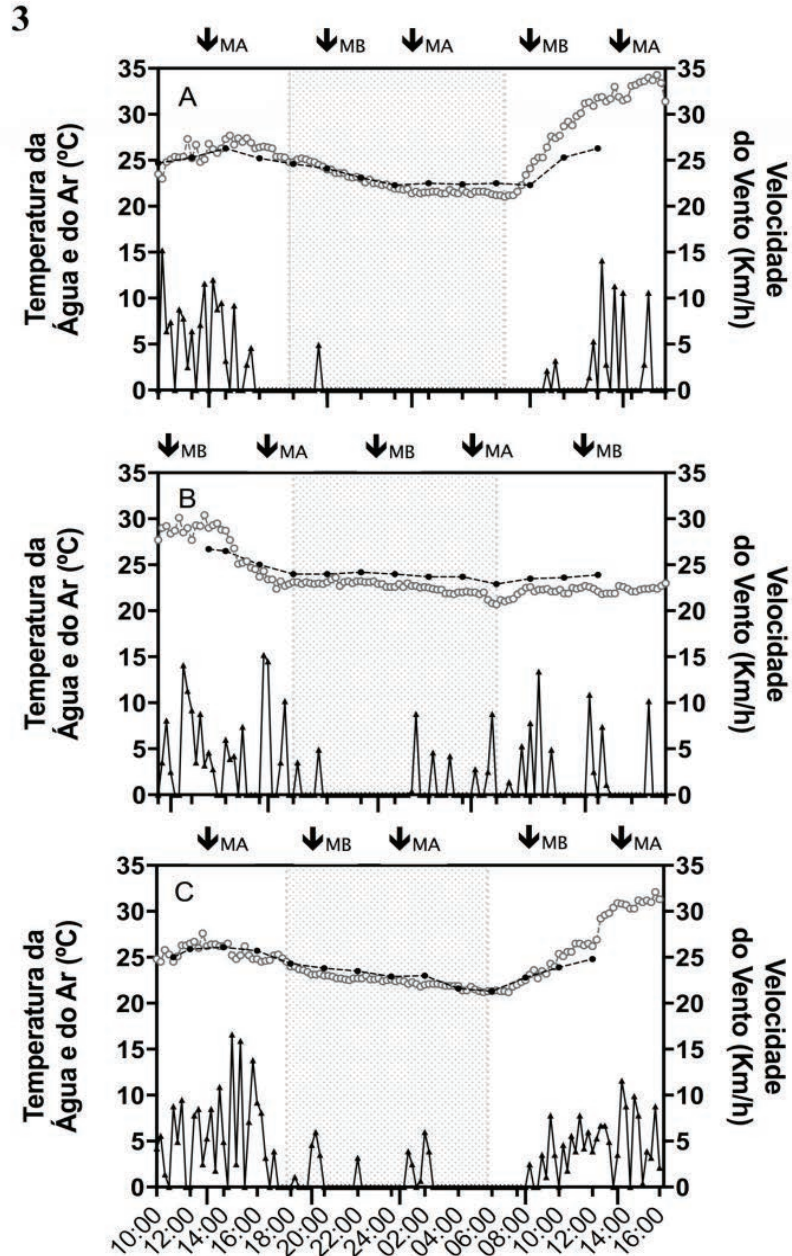


Figura 3. Temperaturas da água e do ar ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade do vento (Km/h) ao longo de 24 h nos meses de estudo: A) Junho, B) Julho e C) Agosto. As áreas hachuradas representam os períodos entre o pôr e o nascer do sol. As setas pretas na parte superior de cada gráfico representam períodos de maré alta (MA) e baixa (MB). As linhas tracejadas pretas com círculos pretos e tracejadas cinzas com círculos cinzas indicam variações de temperatura da água e do ar, respectivamente, enquanto as linhas contínuas pretas com triângulos pretos correspondem as de velocidade do vento (Km/h).

Figure 3. Water and air temperatures ($^{\circ}\text{C}$) and wind speed (km/h) over 24 h in the study months: A) June, B) July and C) August. The black arrows at the top of each graph represent high tide (MA) and low tide (MB) periods. The black dashed lines with black circles and gray dashed lines with gray circles indicate variations in water and air temperatures, respectively, while the black solid lines with black triangles correspond to the wind speed (Km/h).

Parâmetros físico-químicos da água

Ao contrário do esperado, a salinidade em maré alta (30,6, 31,6 e 29,6 em junho, julho e agosto, respectivamente) foi menor do que em maré baixa (32,5, 33,2 e 32,5 em junho, julho e agosto, respectivamente; Figura 4). Já o pH variou entre 7,6 e 8,5 em junho (Figura 5a), 7,8 e 8,0 em julho (Figura 5b) e 7,8 e 8,2 em agosto (Figura 5c). Em relação às medianas (25/75 % interquartil), a da salinidade foi 10 % maior no mês de julho quando comparado aos meses de junho e agosto (32,5 (31,7/33,1), 31,4 (31/32,4) e 30,5 (30/31,3), respectivamente, Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$; Figura 6a), enquanto a mediana diária do pH no mês de junho foi 3,2 % menor do que aquela em agosto (8,0 e 8,2, respectivamente, Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$; Figura 6b). A temperatura da água não apresentou diferença estatística significativa entre as medianas (25/75 % interquartil) dos três meses estudados 24,3 °C (22,4/25,3), 24,0 °C (23,6/24,6) e 23,8 °C (22,8/25,1) para junho, julho e agosto respectivamente (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$; Figura 6c).

Em relação aos nutrientes e o IET, as águas do local de coleta durante o período estudado no inverno de 2018 foram classificadas como hipereutróficas. O nitrato no mês de agosto foi 4 e 1,8 maior do que nos meses de junho e julho, respectivamente (6,3, 2,04 e 3,5 μM , respectivamente, Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$, Figura 6d). Já o nitrito no mês de julho foi 1,1 e 1,3 vezes maior do que os meses de junho e agosto, respectivamente (7,5, 6,8 e 5,9 μM , respectivamente, Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$, Figura 6e). O N-amoniaco em julho foi 2,6 e 1,5 vezes maior do que nos meses de junho e agosto (35,5, 13,7 e 23,4 μM , respectivamente, Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$, Figura 6f). O fosfato no mês de julho foi 1,9 vezes maior do que o mês de junho (3,9 e 2,1 μM , respectivamente, Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$, Figura 6g). Além disso, os valores medianos de COD nos meses de junho e julho não apresentaram diferença significativa (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$), sendo quase 2 vezes maior do que o apresentado para o mês de agosto (4,0, 4,0 e 2,3 mg.L^{-1} ; respectivamente, Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$, Figura 6h). Por fim, a clorofila-*a* fora 2,7 vezes maior no mês de julho quando comparada ao mês de junho (74,2 e 28,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente Mann-

Whitney, $p < 0,05$, Figura 6i) variando entre 13,2 e 72,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em junho e 33,0 e 198,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em julho.

Gases metabólicos nas águas

Durante os três meses de amostragem, os valores de $p\text{CO}_2$ variaram entre 76,1 e 993,9 μatm , com aumento gradual no período noturno que culminou nos maiores valores reportados durante a manhã (8:00-10:00 h) da maré baixa nos meses de junho e agosto (993,9 e 902,9 μatm , respectivamente; Figura 7a e 7c). Apesar dos picos de $p\text{CO}_2$ ocorrerem nos meses de junho e agosto, durante os três ciclos nictemerais estudados, 68 % dos horários de amostragem no mês de julho apresentaram valores de $p\text{CO}_2$ maiores do que 410 μatm atmosférico enquanto apenas 46 e 24 % ocorreram em junho e agosto, respectivamente. Nesse sentido, a mediana (25/75 % interquartil) diária de $p\text{CO}_2$ no mês de julho foi 1,4 a 1,8 vezes maior do que os meses de junho e agosto (530,1 (365,9/603,1); 391,9 (235,6/664,4) e 286,8 (165,2/417) μatm ; respectivamente, pós teste de Dunn, $p < 0,05$; Figura 8a).

Quanto a variabilidade temporal de $p\text{O}_2$ na água, os três meses mostraram valores máximos entre os horários de 10:00 e 14:00 na maré alta (331.558, 220.022 e 340.481 μatm em junho, julho e agosto, respectivamente) seguidos de diminuição durante o período noturno com valores mínimos entre os horários de 4:00 e 8:00 (63.007, 87.231 e 82.555 μatm em junho, julho e agosto, respectivamente). Em mediana, os meses de junho e julho apresentaram valores de $p\text{O}_2$ menores do que o mês de agosto e não apresentaram diferença estatística significativa entre eles, enquanto agosto apresentou significativamente quase o dobro de $p\text{O}_2$ que julho (148.519, 109.913 e 192.923 μatm ou 6,3, 4,7 e 8,1 mg.L^{-1} em junho, julho e agosto, respectivamente; Kruskal-Wallis seguido de pós-teste de Dunn, $p < 0,05$; Figura 8b).

As concentrações de CO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) observadas nas águas superficiais da área de estudo apresentaram relação não significativa com a salinidade (regressão linear; $p > 0,05$) e significativa com a temperatura (regressão linear; $p < 0,05$; Figura 9). Além disso, a inclinação da reta de regressão linear entre as concentrações de CO_2 observado e a temperatura foi quase 10 vezes maior em comparação com aquela entre as de CO_2 esperado e temperatura (-3,165 e -0,3336, respectivamente; Teste das inclinações, $p < 0,05$;

4

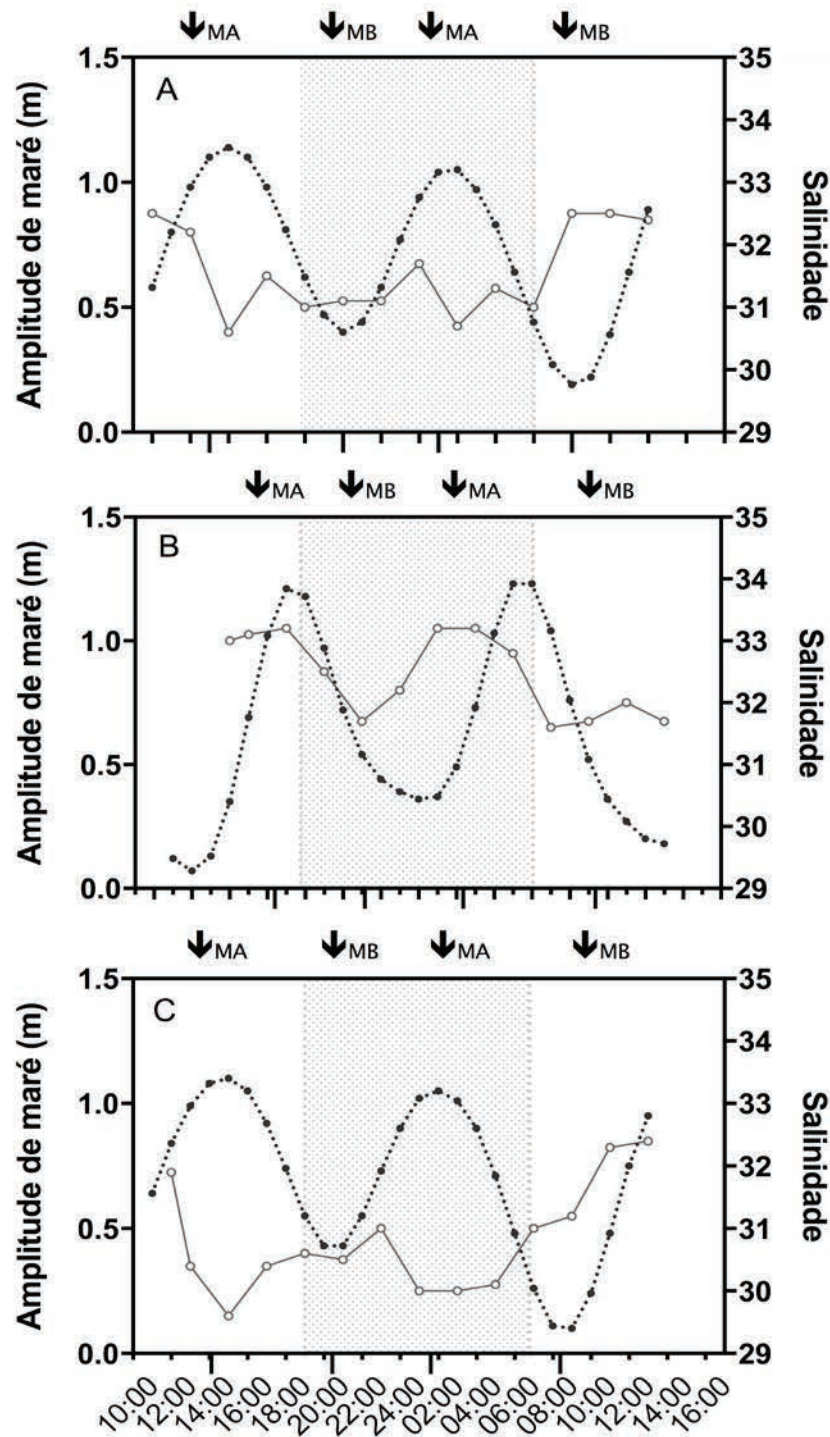


Figura 4. Amplitude de maré (m) e salinidade ao longo das 24 horas de coletas nos meses de estudo A) Junho, B) Julho e C) Agosto. As áreas hachuradas e setas pretas são como definidas na Fig. 3. As linhas tracejadas pretas com círculos pretos indicam variações de maré (m), enquanto as linhas contínuas cinzas com círculos cinzas correspondem as de salinidade.

Figure 4. Tidal range (m) and salinity over 24 hours in the study months A) June, B) July and C) August. The shaded areas and black arrows are as defined in Fig. 3. The dashed black lines with black circles represent variations in tide (m), while the continuous gray lines with gray circles correspond to the salinity.

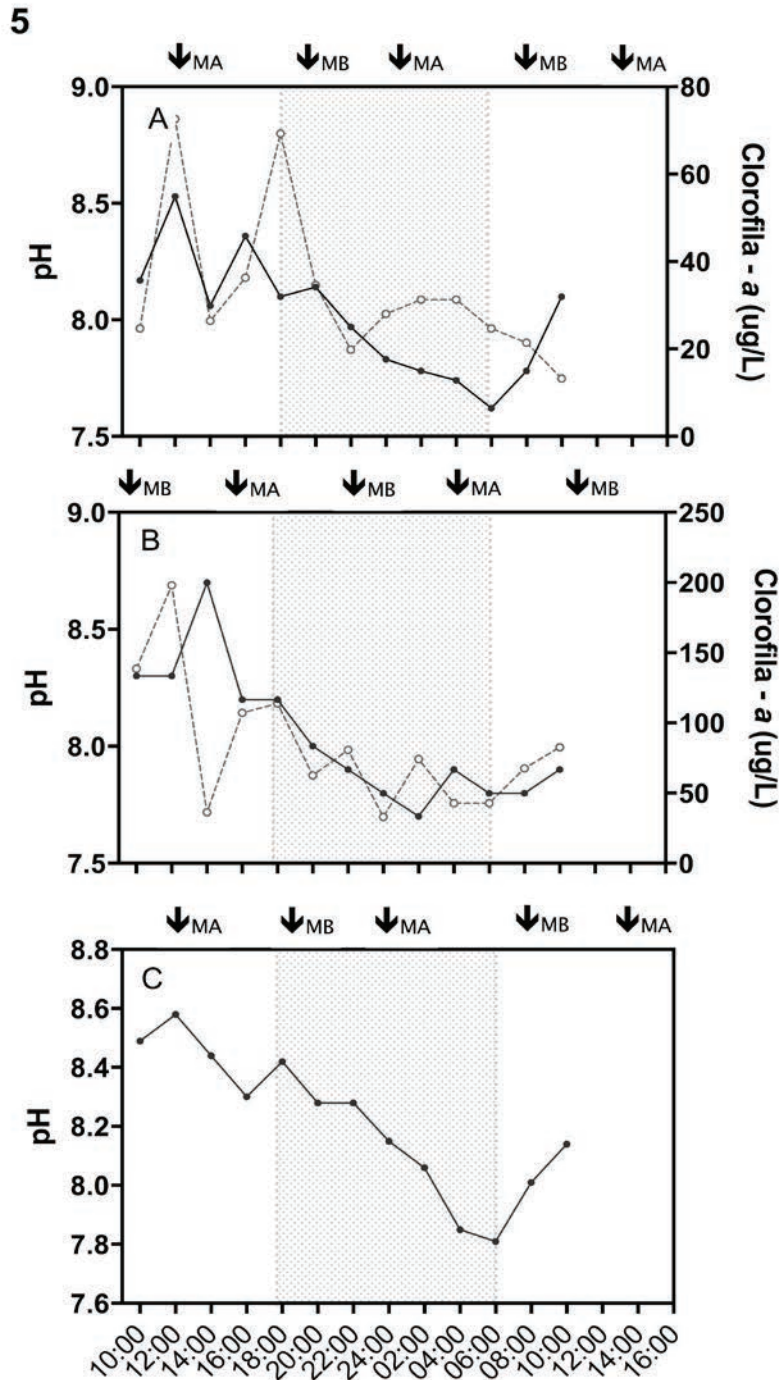


Figura 5. Concentrações de clorofila-*a* ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e pH ao longo de 24h nos meses de estudo A) Junho, B) Julho e C) Agosto. As áreas hachuradas e setas pretas são como definidas na Fig. 3. As linhas tracejadas cinzas com círculos cinzas indicam as variações das concentrações de clorofila ($\mu\text{g.L}^{-1}$), enquanto as linhas contínuas pretas com círculos pretos correspondem as de pH. O mês de agosto não apresentou dados para clorofila-*a* devido a problemas logísticos.

Figure 5. Chlorophyll-*a* concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) and pH over 24h in the study months A) June, B) July and C) August. The shaded areas and black arrows are as defined in Fig. 3. The gray dashed lines with gray circles indicate variations in chlorophyll-*a* concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$), while the black continuous lines with black circles correspond to the pH. There is no data for chlorophyll-*a* in August due to logistical constraints.

6

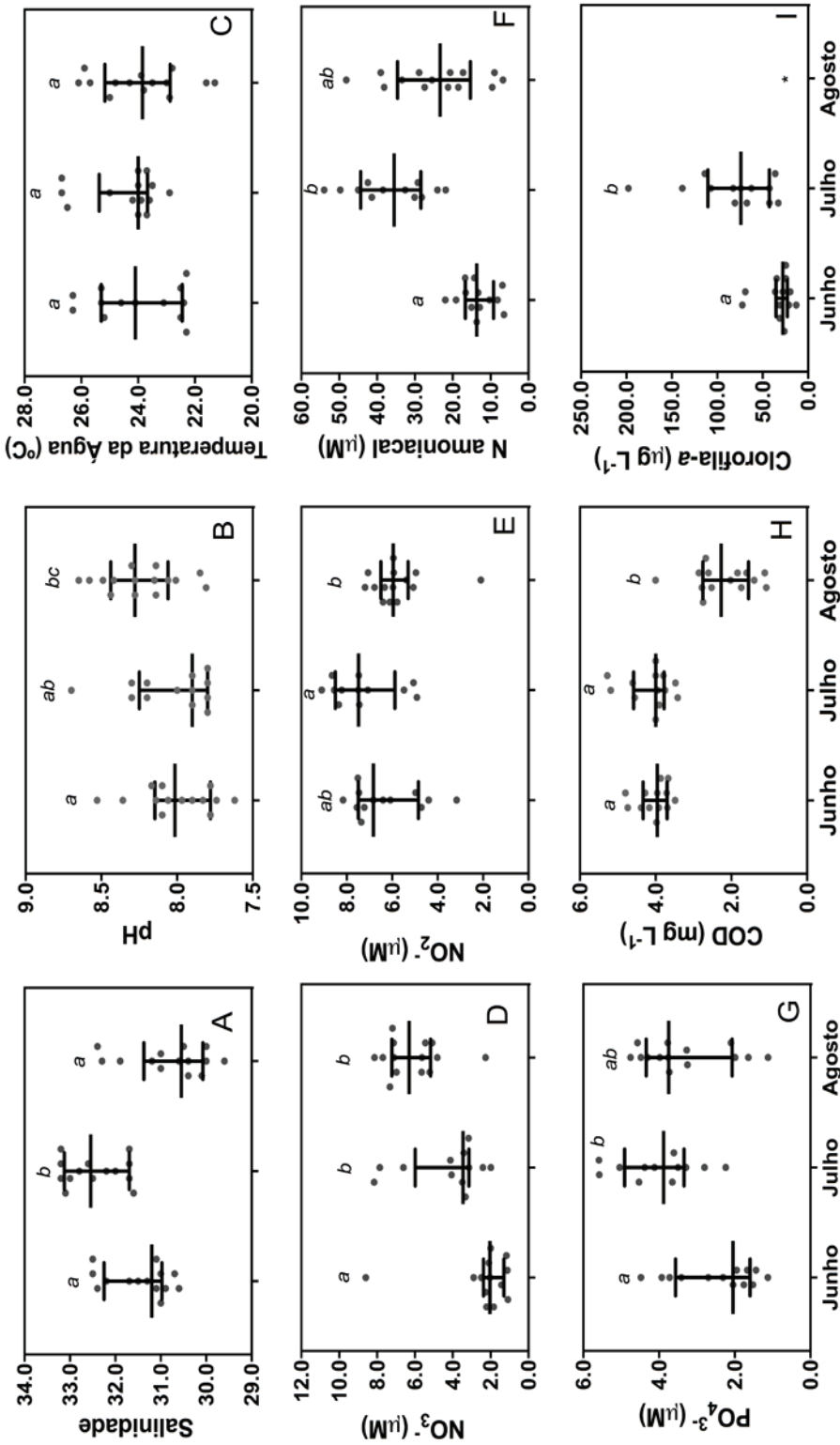


Figura 6. Variações de A) salinidade, B) pH, C) temperatura da água (°C), D) nitrato (NO₃⁻ μM), E) nitrito (NO₂⁻ μM), F) nitrogênio amoniacal (N amoniacal μM), G) fósforo (PO₄³⁻ μM), H) carbono orgânico dissolvido (COD mg.L⁻¹), I) clorofila-a (μg.L⁻¹) nos períodos estudados de junho, julho e agosto. As letras minúsculas iguais próximas às barras indicam diferenças não significativas entre meses, bem como o asterisco para clorofila-a em agosto significa ausência de dados devido a problemas logísticos.

Figure 6. Variation in A) salinity, B) pH, C) water temperature (°C), D) nitrate (NO₃⁻ μM), E) nitrite (NO₂⁻ μM), F) ammoniacal nitrogen (N ammoniacal μM), G) phosphate (PO₄³⁻ μM), H) dissolved organic carbon (COD mg.L⁻¹), I) chlorophyll-a (μg.L⁻¹) in the studied periods of June, July and August. The lines represent median and 25-75% interquartile values, while equal letters next to the bars correspond to non-significant differences among months. The asterisks for chlorophyll-a in August indicate no data due to logistical constraints.

7

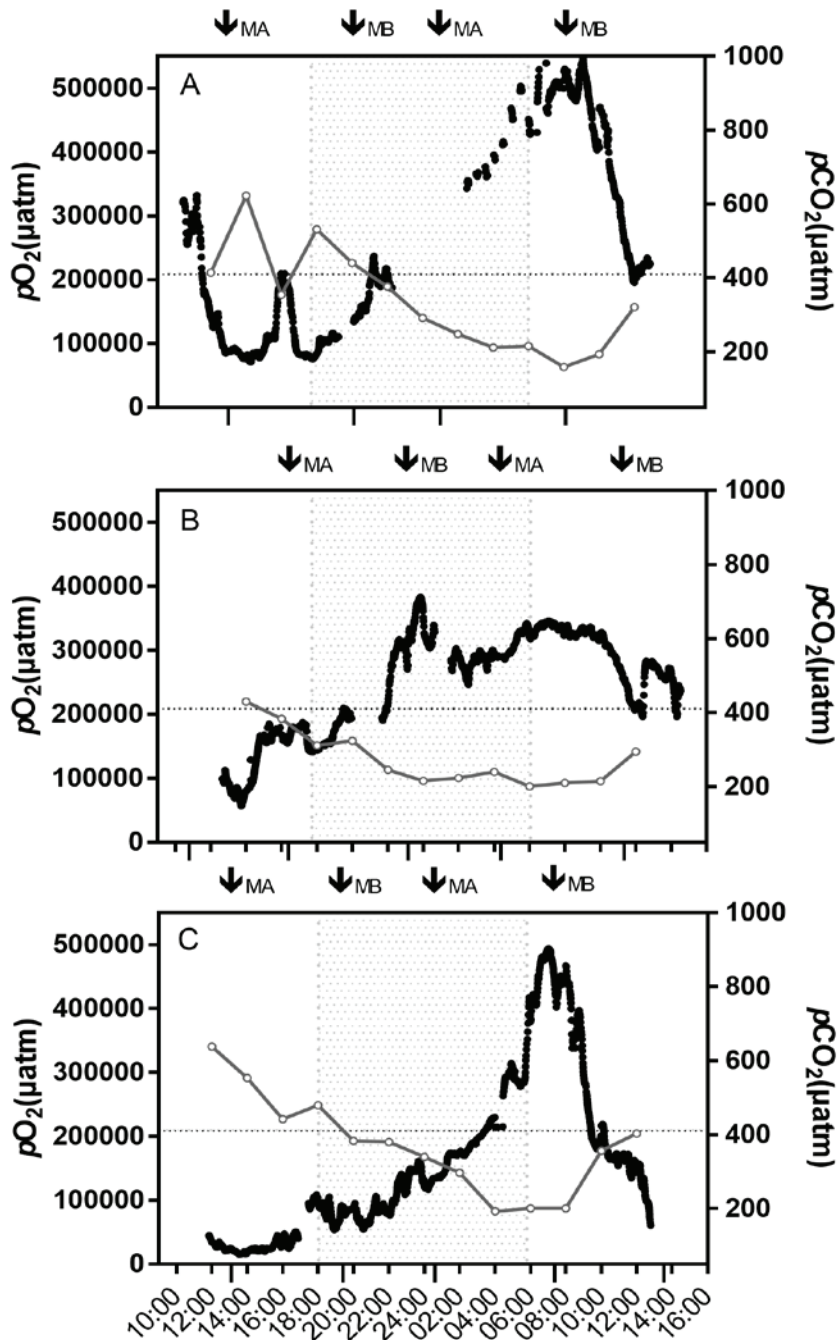


Figura 7. Variações nas pressões parciais de oxigênio (pO_2) (μatm) e de dióxido de carbono (pCO_2) (μatm) ao longo de 24h nos meses de estudo A) Junho, B) Julho e C) Agosto. As áreas hachuradas e setas pretas são como definidas na Fig. 3. Os círculos pretos e as linhas contínuas cinzas com círculos cinzas indicam as variações de pCO_2 e pO_2 , respectivamente, enquanto as linhas pontilhadas pretas horizontais correspondem a cada valor em equilíbrio com a atmosfera, 209460 μatm e 410 μatm respectivamente.

Figure 7. Partial pressure of carbon dioxide (pCO_2) (μatm) and oxygen (pO_2) (μatm) over 24h in the study months A) June, B) July and C) August. The shaded areas and black arrows are as defined in Fig. 3. The black circles and continuous gray lines with gray circles indicate variations in pCO_2 and pO_2 , respectively, while the horizontal black dotted lines correspond to each value in equilibrium with the atmosphere, 209460 μatm and 410 μatm respectively.

Figura 9b). A partir dos cálculos de difusão físico-química (detalhes na seção de Métodos), o fluxo de CO₂ na interface água-ar nos três meses de inverno estudados foi de incorporação líquida, alcançando em mediana (intervalo de interquartil de 25/75 %) -0,05 (-0,18/0,21) mmol.m⁻².h⁻¹, de forma que somente o ciclo de 24 h de Julho apresentou evasão mediana líquida desse gás (Tabela 1).

DISCUSSÃO

O presente estudo indicou uma elevada variabilidade na escala nictemeral dos gases metabólicos CO₂ e O₂, bem como de outras variáveis físico-químicas e em especial pH nas águas da praia do Catalão na Baía de Guanabara. O sincronismo da temperatura entre os meios marinho e atmosférico em todos os dias de coleta pode ser atribuído ao papel da menor taxa de renovação de água marinha do que em porções mais centrais da baía (Kjerfve *et al.* 1997), uma vez que a circulação hídrica mais restrita pode contribuir para aumentar a influência da temperatura do ar sobre as águas superficiais. Por outro lado, embora o típico regime de micromarés semidiurnas tenha sido aqui observado, refletiu-se em baixa variação de salinidade com fraca relação à amplitude de maré inclusive de sizígia, potencialmente em virtude da menor vazão de água doce na região em comparação a outras mais próximas no Norte e Nordeste da Baía de Guanabara (Sampaio 2003). Nesse sentido, o único ciclo de 24 h de coleta que não apresentou incremento da temperatura no meio aquático durante o período da manhã, mesmo acompanhado de similar variação de maré aos demais, foi o de julho. Tal resultado poderia ser atribuído à singular precipitação (*i.e.*, única entre os dias de amostragem) associada à maior nebulosidade e subsequente condição térmica do ar mais amena, representando menor potencial de mudança do calor específico na água da baía.

Em relação à variação de curto prazo da pressão parcial de gases metabólicos, as águas tropicais com elevados aportes de substratos orgânicos terrestres à mineralização biológica (*e.g.*, canais de maré de manguezais (Borges *et al.* 2003) podem apresentar comumente alta amplitude de gases metabólicos determinada pela variação de luminosidade solar à produção primária, o que também foi confirmado no ecossistema estudado. No entanto, a amplitude

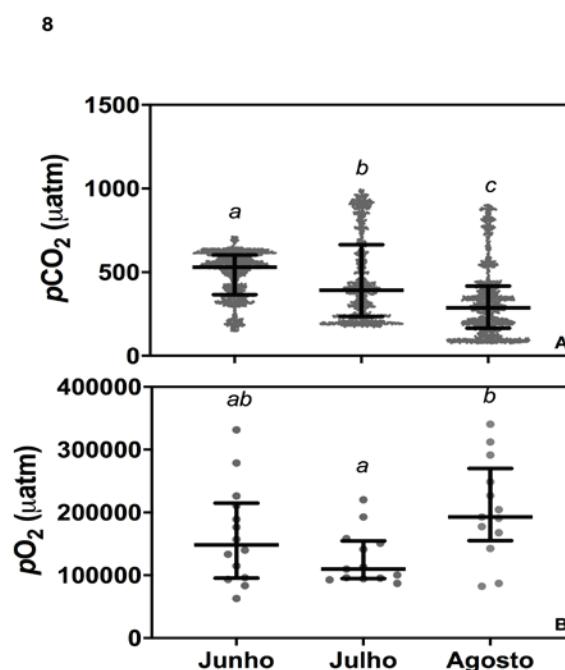


Figura 8. Medidas de pCO₂ e pO₂ (µatm) agrupadas por meses. As linhas centrais representam as medianas, enquanto os limites inferior e superior os percentis de 75 % e 25 %. As letras minúsculas iguais próximas às barras indicam diferenças não significativas entre meses.

Figure 8. Measurements of pCO₂ and pO₂ (µatm) grouped by months. The central lines represent the median, while the upper and lower limits correspond to 75 % e 25 % percentiles. Equal lowercase letters next to the bars indicate non-significant differences among months.

nictemeral na praia do Catalão foi também associada a eventos tanto de subsaturação quanto de supersaturação de CO₂ e O₂ durante os ciclos de 24 h de todos os meses amostrados. A alternância entre apreensão e evasão de gases metabólicos à atmosfera tem sido descrita em estudos sazonais nas águas costeiras, abrangendo mudanças de autotrofia a heterotrofia líquidas em latitudes tanto médias (*e.g.*, entre primavera e verão (Murrell *et al.* 2018)) quanto tropicais (*e.g.*, entre períodos mais secos e chuvosos (Ram *et al.* 2003, Marotta *et al.* 2010b)). No entanto, ainda falta um melhor entendimento sobre a alternância no balanço de gases água-atmosfera na escala temporal mais curta (horas), comparando ambos os períodos diurno e noturno do ciclo nictemeral costeiro nos trópicos.

A intensa variação de curto prazo de gases metabólicos durante ciclos diários na praia do

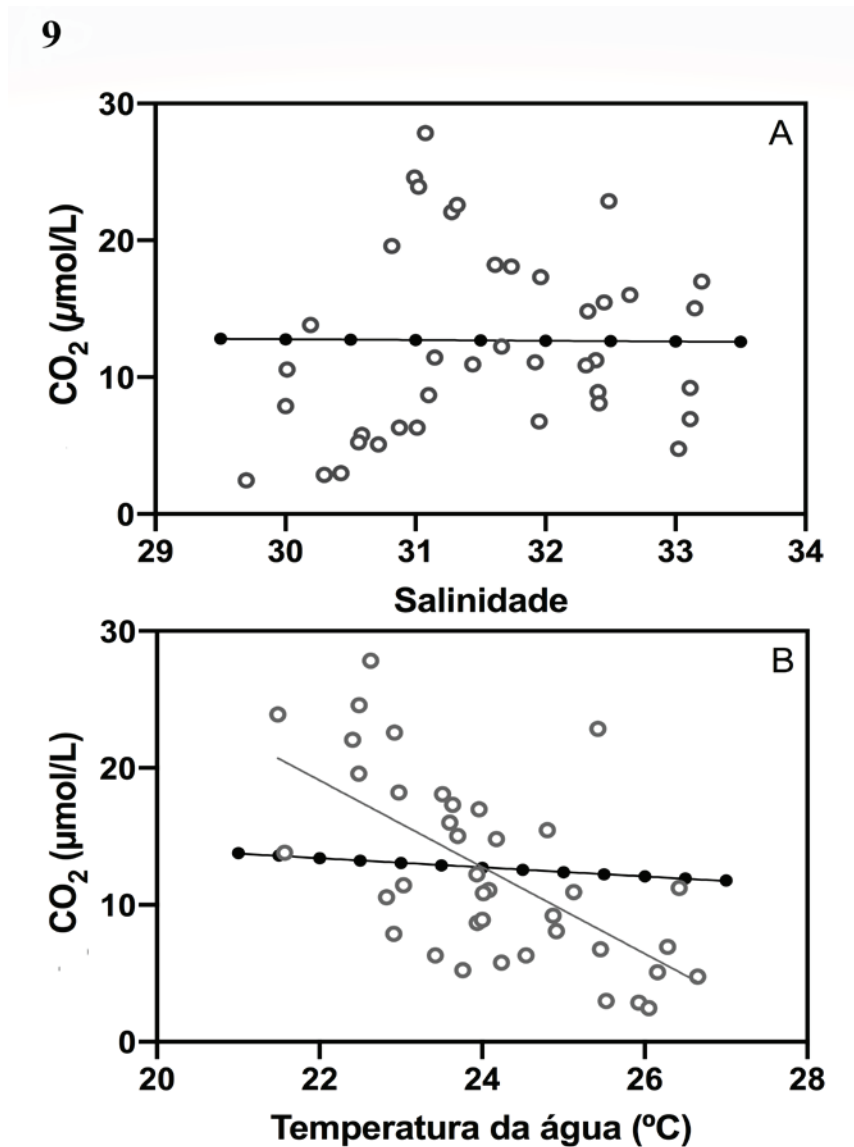


Figura 9. Relação das concentrações de CO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) a partir dos valores de $p\text{CO}_2$ observados durante a amostragem (círculos cinzas) e aquelas esperadas a partir do efeito da solubilidade considerando a amplitude de condições do campo (círculos pretos) com a (A) salinidade e (B) temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$). Esta análise incluiu dados de todo o período estudado (detalhes sobre os cálculos de concentrações de CO_2 observadas e esperadas estão na seção de Material e Métodos). As linhas contínuas representam as equações de regressão linear ajustadas: CO_2 esperado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) = $-0,05706 * \text{Salinidade} + 14,49$ ($R^2 = 1,00$; $p < 0,05$), CO_2 esperado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) = $-0,334 * \text{temperatura da água } (^{\circ}\text{C}) + 20,76$ ($R^2 = 1,00$; $p < 0,05$) e CO_2 observado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) = $-3,165 * \text{temperatura da água } (^{\circ}\text{C}) + 88,73$ ($R^2 = 0,40$; $p < 0,05$). A regressão linear das concentrações de CO_2 observado e salinidade foi não significativa ($p > 0,05$).

Figure 9. Relationship of CO_2 concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) from $p\text{CO}_2$ values observed during the sampling campaigns (gray circles) and those expected from the solubility effect considering the range of field conditions (black circles) with (A) salinity and water temperature ($^{\circ}\text{C}$). This analysis included data for the whole study period (details on the calculations of the expected and observed CO_2 concentrations are in the Methods section). The solid line represents the fitted regression equation expected: CO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) = $-0.05706 * \text{Salinity} + 14.49$ ($R^2 = 1.00$; $p < 0.05$), expected CO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) = $-0.334 * \text{water temperature } (^{\circ}\text{C}) + 20.76$ ($R^2 = 1.00$; $p < 0.05$), observed CO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) = $-3.165 * \text{water temperature } (^{\circ}\text{C}) + 88.73$ ($R^2 = 0.40$; $p < 0.05$). The linear regression of observed CO_2 concentrations and salinity was not significant ($p > 0.05$).

Tabela 1. Fluxos diários de CO₂ entre a superfície da água e a atmosfera (mmol.m⁻².h⁻¹; mediana e percentis de 25%/75 %) nos diferentes períodos do dia para os três meses de inverno estudados em 2018. Valores negativos representam apreensão de CO₂ atmosférico para as águas.

Table 1. Daily air-water CO₂ fluxes (mmol.m⁻².h⁻¹; median and 25%/75 % percentiles) in different day periods of the three studied winter months in 2018. Negative values represent influx of atmospheric CO₂ into waters.

	Junho	Julho	Agosto
Tarde (12:00-18:00)	-0,28 (-0,24/-0,25)	-0,15 (-0,28/-0,11)	-0,59 (-0,54/-0,59)
Noite 1 (18:00-00:00)	-0,12 (-0,20/-0,05)	0,02 (-0,06/0,17)	-0,29 (-0,30/-0,27)
Noite 2 (00:00-06:00)	0,23 (0,19/0,32)	0,10 (0,08/0,12)	-0,05 (-0,09/0,12)
Manhã (06:00-12:00)	0,33 (0,13/0,51)	0,15 (0,11/0,17)	0,13 (-0,09/0,43)
Diário (24h)	-0.04 (-0,18/0,32)	0,07 (-0,07/0,15)	-0,17 (-0,26/0,21)

Catalão confirmou evidências prévias descritas nas águas especialmente tropicais ou subtropicais, desde em águas interiores (Pedrosa & Rezende 2000, Gagliardi *et al.* 2019) a estuários (Cotovicz *et al.* 2015, Jeffrey *et al.* 2018). O alto dinamismo no funcionamento de ecossistemas aquáticos em baixas latitudes pode ser atribuído ao maior estímulo das respostas metabólicas, como consequência das condições quentes e de intensa incidência luminosa o ano inteiro (Marotta *et al.* 2009b, 2010a). Neste contexto, a amplitude aqui observada de pCO₂ e pO₂ nas águas superficiais eutróficas, durante cada ciclo de 24 h de um mesmo inverno, foi extremamente mais elevada do que a descrita em outros ecossistemas aquáticos oligotróficos de zonas costeiras tropicais, tais como baías, águas da plataforma continental (Dai *et al.* 2009) e estuários temperados (Sawabini *et al.* 2015, Dinauer & Mucci 2017) ou subtropicais (Yang *et al.* 2017). Por sua vez, as águas da praia do Catalão apresentaram altas flutuações entre níveis de subsaturação de CO₂ em períodos diurnos e de supersaturação durante aqueles noturnos, os quais foram compatíveis a amplitudes previamente descritas em outras águas eutróficas subtropicais (Xu *et al.* 2019) ou na própria Baía de Guanabara a partir de coletas exclusivamente diurnas (Cotovicz *et al.* 2015).

A elevada variabilidade de gases dissolvidos nas águas submetidas à eutrofização pode ser atribuída à alternância no predomínio de processos metabólicos autotróficos, que apreendem CO₂ e liberam O₂, ou heterotróficos, que realizam o oposto, em resposta à alta disponibilidade de nutrientes (Biddanna *et al.* 2001). Nos períodos da tarde após manhãs de menor nebulosidade (*i.e.*, apresentando maiores temperaturas e luminosidade), a potencial

autotrofia líquida indicada pela subsaturação de CO₂ associada à supersaturação de O₂ foi corroborada pelo incremento não somente de clorofila-*a* (*i.e.*, indicador de biomassa fitoplanctônica), mas também de pH e pela correlação entre os parâmetros na análise de componentes principais. A condição mais alcalina é típica das águas costeiras superficiais eutróficas durante períodos diurnos, onde a alta disponibilidade de radiação solar e de nutrientes resulta, com frequência, na diminuição de ácido carbônico dissolvido devido às taxas de produção primária superiores as de degradação biológica de matéria orgânica (Cai *et al.* 2011). Dessa forma, a heterotrofia líquida durante os períodos noturnos, indicada pela supersaturação de CO₂ acompanhada de eventos próximos ou considerados de hipóxia (< 2 mg O₂.L⁻¹) no presente estudo, foi confirmada pela tendência de declínio das concentrações de clorofila-*a* e aumento da acidificação, potencialmente atribuída à ausência de luz para produção primária e à abundância de substratos orgânicos e nutrientes para os consumidores (Breitburg *et al.* 2018).

Além das similaridades na escala nictemeral, a comparação entre os meses ora descritos também revelou significativas variações de parâmetros físico-químicos nas águas costeiras tropicais ao longo de um mesmo inverno, como também mostrou o agrupamento dos dados na análise de componentes principais. Dentre os ciclos de 24 h estudados, o de julho corroborou com a relação negativa de ambos os gases metabólicos (*i.e.*, padrão oposto de apreensão ou liberação de CO₂ e O₂ pela produção primária e degradação da matéria orgânica), uma vez que apresentou mediana diária de pCO₂ mais alta e de pO₂ mais baixa, possivelmente devido ao único evento

de alta nebulosidade e pluviosidade detectado durante a amostragem (ocorrida no período da manhã) reduzindo a disponibilidade de radiação solar à fotossíntese. A precipitação também contribui para incrementos de $p\text{CO}_2$ nas águas costeiras a partir dos aportes desse gás diretamente desde a bacia de drenagem, bem como em razão da sua liberação pela heterotrofia aquática estimulada pelo aumento na disponibilidade de substratos orgânicos terrestres (Marotta *et al.* 2010b). Por sua vez, os maiores picos de $p\text{CO}_2$ e $p\text{O}_2$ nos outros meses (junho e agosto) poderiam refletir a importância tanto da autotrofia líquida em condições diurnas de menor nebulosidade quanto da heterotrofia líquida durante a noite. Essa alternância poderia ser ainda mais ressaltada nos ecossistemas aquáticos tropicais eutróficos, os quais apresentam elevada incidência solar e disponibilidade de nutrientes à atividade biológica (Guenther *et al.* 2008, Cotovicz *et al.* 2017), tal como o local de coleta na praia do Catalão. Sendo assim, os maiores valores de mediana diária de $p\text{O}_2$ e pH associados àqueles mais baixos de $p\text{CO}_2$ foram observados no mês de agosto, indicando características mais autotróficas. A mais baixa salinidade durante a variação nictemeral em agosto sugere o papel da maior pluviosidade acumulada nos 30 dias prévios à coleta na bacia de drenagem, ~3,5 vezes maior do que nos demais meses de coleta (Alerta Rio 2018). Evidências recentes indicam a predominância de COD de origem do fitoplâncton marinho especialmente nas regiões mais eutrofizadas na Baía de Guanabara (Cotovicz *et al.*, 2017), de forma que os aportes de água doce poderiam ter inclusive contribuído às menores concentrações de matéria orgânica dissolvida observadas em condições de menor salinidade no presente estudo. Apesar do potencial aumento da carga de COD terrestre proveniente da maior vazão de rios, escoamento superficial e lixiviação, os ecossistemas aquáticos costeiros submetidos à eutrofização antropogênica podem apresentar um importante efeito de diluição das algas em períodos de maior precipitação mensal (Marotta *et al.*, 2010b), justificando a redução de COD observada na amostragem nictemeral de maior precipitação acumulada nos 30 dias prévios à coleta. Além disso, medianas diárias similarmente elevadas das concentrações de COD nos dias de amostragem em junho e julho foram associadas a diferentes

valores da pressão parcial de gases metabólicos, confirmando que pode ser originada tanto pela autotrofia líquida quanto pela heterotrofia líquida sustentada pelos aportes terrestres (Pinho *et al.* 2016).

Na medida em que as medianas diárias de nutrientes não apresentaram tendências claras com as variações dos gases metabólicos, indicando que a persistente condição eutrófica poderia não limitar a atividade biológica envolvida na ciclagem de C em águas costeiras tropicais (Marotta *et al.* 2010a). Tais resultados confirmaram o enriquecimento de nutrientes desta região da Baía de Guanabara (Fries *et al.* 2018) poderia favorecer ambas as atividades autotrófica e heterotrófica (Cai *et al.* 2011). Estudos prévios descrevem danos comuns da eutrofização de baías ou estuários devido às atividades humanas, dentre as quais aumentos da carga de matéria orgânica (Huntington *et al.* 2016), florações de algas (Gao *et al.* 2017) ou de cianobactérias tóxicas (Paerl & Paul 2012, Wood *et al.* 2017) e acidificação (Orr *et al.* 2005, Cai *et al.* 2011). Os resultados ora apresentados indicam que as variações dos gases metabólicos em condições tropicais eutróficas podem ser intensas, em especial os níveis de O_2 essenciais à biodiversidade (Diaz & Rosenberg 2008, Breitburg *et al.* 2018) de CO_2 , gás que apresenta a propriedade de intensificar o aquecimento global por efeito estufa (Cotovicz *et al.* 2016a).

Em termos de balanço, os fluxos diários de CO_2 na interface água-atmosfera na região oeste da Baía de Guanabara para os meses de inverno de 2018 indicaram a prevalência da apreensão de CO_2 atmosférico, mesmo que próximo ao equilíbrio, alcançando, em mediana (intervalo dos interquartis de 25/75 %) $-0,04$ ($-0,18/+0,32$), $0,07$ ($-0,07/+0,15$), $-0,17$ ($-0,26/+0,21$) $\text{mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ nos dias de coleta de junho, julho e agosto respectivamente. Os maiores valores de emissão de CO_2 ($+0,33$ $\text{mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) foram observados durante o período diurno em junho, enquanto que a maior absorção de CO_2 foi na tarde em agosto. A amplitude de variação de fluxo de CO_2 água-atmosfera observada no presente estudo foi menor do que a descrita por Gazeau *et al.* (2004) em uma baía do mar Mediterrâneo, comparando meses tanto de primavera ($-1,0$ a $-5,8$ $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) quanto de verão ($1,1$ a $5,9$ $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), ou mesmo em uma baía temperada durante as semanas da estação de degelo ($-0,73$ $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$; Else *et al.*

2008). Além de estudos anteriores na própria baía de Guanabara (Cotovicz *et al.* 2015) e em outros ecossistemas costeiros, como estuários tropicais (Bouillon *et al.* 2003) ou subtropicais (Jeffrey *et al.* 2018) e canais de maré em manguezais (Borges *et al.* 2003), mostraram maiores emissões de CO₂ à atmosfera do que o presente estudo. Por outro lado, estudos de baías (Dai *et al.* 2009, Yang *et al.* 2017) e em estuários temperados (Dinauer & Mucci 2017) apresentaram emissões com valores semelhantes aos do ponto de coleta.

Apesar de medianas próximas ao equilíbrio, a singularidade da praia de baía tropical estudada foi a elevada variação nictemeral de gases metabólicos, apresentando importantes alternâncias entre momentos de fonte e sumidouro de O₂ e CO₂ à atmosfera. A amostragem no período da manhã (06:00-12:00 h) em todos os meses de coleta confirmou o fluxo de evasão líquida de CO₂ à atmosfera também concluído por evidências prévias, as quais consideraram somente os horários entre 09:30-15:30 h na mesma região da Baía de Guanabara (Cotovicz *et al.* 2015). No entanto, o período da tarde no presente estudo (12:00-18:00 h) apresentou os menores valores de pCO₂ associados a maiores pO₂, resultando em um sentido de fluxo oposto de apreensão de CO₂ atmosférico em todos os meses amostrados. A importância da variação nictemeral para estimativa dos fluxos de gases à atmosfera foi ainda mais evidenciada pela análise dos horários noturnos divididos nos dois períodos, inicial (18:00-00:00 h) e tardio (00:00-06:00 h). A alternância de apreensão para liberação de CO₂ à atmosfera devido à ausência de luz e subsequente atividade fotossintética não foi observado no período noturno inicial nos dias de coleta em junho em agosto, provavelmente porque foram caracterizados por condições ambientais favoráveis à autotrofia no período diurno anterior. Somente durante o período noturno tardio, a persistência de aumento de pCO₂ resultou finalmente na alternância do fluxo para taxas de evasão desse gás na amostragem em junho e julho. Neste sentido, o dia de coleta com características mais heterotróficas (julho) foi o único que apresentou evasão líquida de CO₂ desde o período noturno inicial, enquanto mais autotrófico (agosto) foi o único a manter apreensão líquida mesmo na parte tardia entre 00-06 h. Além disso, a importância do balanço metabólico sobre os processos físico-químicos foi

confirmada pelas diferenças significativas entre as inclinações das curvas de regressão linear entre as concentrações de CO₂ (µmol L⁻¹) e a temperatura. As concentrações observadas de CO₂ foram muito mais elevadas se compararmos com os valores de concentração de CO₂ esperados em relação às variações de temperatura. Por conseguinte, a relação não significativa entre as concentrações de CO₂ e a salinidade observada nas águas do local de coleta ainda confirmou que os controles meteorológicos podem ser mais relevantes para as variáveis metabólicas do que a variação de maré na praia eutrofizada estudada.

Como conclusão, a variabilidade de curto prazo aqui revelada se mostrou uma premente propriedade do funcionamento de um ecossistema tropical que tem sido intensamente eutrofizado, constituindo um inequívoco potencial à análise ecológica de longo prazo. O monitoramento nictemeral pode ser um instrumento crucial para determinar balanços regionais de fluxos de C água-atmosfera, especialmente em águas tropicais altamente produtivas, as quais as respostas metabólicas às intervenções humanas. Os resultados ora descritos sustentaram a potencialidade de escopo do projeto Biomonitoramento Contínuo de Águas do Programa Ecológico de Longa Duração - Sítio Baía de Guanabara no contexto das mudanças globais, tais como aquelas envolvidas na eutrofização e no clima, as quais tendem a intensificar cada vez mais o dinamismo e a subsequente complexidade de respostas biológicas à degradação antropogênica dos ecossistemas aquáticos. A ação de monitoramento se torna, portanto, um exemplo de integração entre grupos de pesquisa de diferentes universidades, no que tange à geração de conhecimento tão essencial ao manejo das águas costeiras de entorno densamente urbanizado, visando a mitigação de sua degradação ecológica e a manutenção de seus múltiplos usos sociais a partir da abordagem ecossistêmica. Sendo assim, os primeiros dados do projeto BiCA/PELD-Guanabara evidenciam o potencial sinergismo entre processos de curto e longo prazos, uma fronteira do conhecimento da Ecologia cada vez mais necessária frente às intensas alterações antropogênicas dos ecossistemas.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao apoio logístico e financeiro do Programa Ecológico de Longa Duração da Baía de Guanabara (financiado pelo Conselho Nacional de Pesquisa Científica, CNPq -403809/2012-6, 441373/2016-0- e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ - 26/110.144/2013, 26/111.584/2014-), bem como ao Projeto Baías do Brasil (CNPq 441215/2017-3), coordenados pelo prof. J. L. Valentin. Além disso, reconhecemos o inestimável suporte à pesquisa científica do Hangar Náutico do Núcleo Interdisciplinar para o Desenvolvimento Social da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NIDES/UFRJ). O presente estudo ainda foi realizado no âmbito do Rede Brasileira de Acidificação dos Oceanos (BrOA) e Rede Clima (sub-rede Oceanos), contando com outros auxílios financeiros da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Código 001), dos projetos de internacionalização PRINT-CAPES/Universidade Federal Fluminense (UFF) FEEDBACKS (99997.310301/2018-00) e CLIMATE (88887.310301/2018-00), bem como do edital de Apoio a Grupos Emergentes da FAPERJ (26/01000.1639/2016). HM foi agraciado pelos programas Bolsa de Produtividade em Pesquisa do CNPq (31015220178) e Jovem Cientista do Nosso Estado da FAPERJ (203304/2017). RBP recebeu bolsa PNPd/CAPES e TFF da CAPES. LCC recebeu bolsa pelo programa Prociência UERJ/FAPERJ para o período 2019/2021. LP recebeu bolsa CETREINA/UERJ e PIBIC/Jr para os alunos envolvidos nos processos de coleta. Finalmente, os autores agradecem o essencial suporte analítico da Unidade Multiusuário de Gases Estufa e Combustíveis Voláteis da UFF (GAS-UFF) e da Unidade Multiusuário de Análises Ambientais da UFRJ (UMAA-UFRJ).

REFERÊNCIAS

Abril, G. Richard, S. Guerin, F. 2006. In situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrant., 354, 246–251. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.12.051

Alerta Rio. 2018. Climatologia Mensal Rio. (Retrieved on from <http://alertario.rio.rj.gov>.

br/documentos/climatologiamensal/).

Almeida, F. Carneiro, C. 1998. Origem e Evolução da Serra do Mar. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(2), 135–150.

Amador, E. da S. 2012. Bacia da Baía de Guanabara: Características Geoambientais, Formação e Ecossistemas. Rio de Janeiro: Interciência. p. 432

Barcellos, D., Queiroz, H. M., Nóbrega, G. N., de Oliveira Filho, R. L., Santaella, S. T., Otero, X. L., & Ferreira, T. O. 2019. Phosphorus enriched effluents increase eutrophication risks for mangrove systems in northeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 142, 58–63. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.03.031

Biddanna, B., Ogdahl, M., Cotner, J. 2001. Dominance of bacterial metabolism in oligotrophic relative to eutrophic waters. *Limnology and Oceanography*, 46, 730–739.

Borges, A. C., Sanders, C. J., Santos, H. L. R., Araripe, D. R., Machado, W., & Patchineelam, S. R. 2009. Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. *Marine Pollution Bulletin*, 58(11), 1750–1754. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.07.025

Borges, A. V., Djenidi, S., Lacroix, G., & The, J. 2003. Atmospheric CO₂ flux from mangrove surrounding waters. *Geophysical Research Letters*, 30(11), 12–15. DOI: 10.1029/2003GL017143

Bouillon, S., Frankignoulle, M., Dehairs, F., Velimirov, B., Eiler, A., Abril, G., Etcheber, H., & Borges, A. V. 2003. Inorganic and organic carbon biogeochemistry in the Gautami Godavari estuary (Andhra Pradesh, India) during pre-monsoon: The local impact of extensive mangrove forests. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4). DOI: 10.1029/2002gb002026

Breitbart, D., Levin, L. A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F. P., Conley, D. J., Garçon, V., Gilbert, D., Gutiérrez, D., Isensee, K., Jacinto, G. S., Limburg, K. E., Montes, I., Naqvi, S. W. A., Pitcher, G. C., Rabalais, N. N., Roman, M. R., Rose, K. A., Seibel, B. A., Telszewski, M., Yasuhara, M., & Zhang, J. 2018. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science*, 359(6371). DOI: 10.1126/science.aam7240

Cai, W.-J., Hu, X., Huang, W.-J., Murrell, M. C., Lehrter, J. C., Lohrenz, S. E., Chou, W. C., Zhai, W., Hollibaugh, J. T., Wang, Y., Zhao, P.,

- Guo, X., Gundersen, K., Dai, M., & Gong, G. C. 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nature Geoscience*, 4(11), 766–770. DOI: 10.1038/ngeo1297
- Carlson, R. E. 1977. A trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography*, 22(2), 361–369. DOI: 10.4319/lo.1977.22.2.0361
- Carranzo, I. V. 2012. APHA, AWWA, WEF. “Standard Methods for examination of water and wastewater.” 5(2), 185–186. DOI: 10.5209/rev_ANHM.2012.v5.n2.40440
- Cotovicz Jr, L. C. , B. A. Knoppers, N. Brandini, S. J. Costa Santos, and G. A. 2015. A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Biogeosciences*, 12(20), 6125–6146. DOI: 10.5194/bg-12-6125-2015
- Cotovicz, L. C., Knoppers, B. A., Brandini, N., Poirier, D., Costa Santos, S. J., Cordeiro, R. C., & Abril, G. 2017. Predominance of phytoplankton-derived dissolved and particulate organic carbon in a highly eutrophic tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Biogeochemistry*, 137(1–2), 1–14. DOI: 10.1007/s10533-017-0405-y
- Cotovicz, Luiz C., Knoppers, B. A., Brandini, N., Poirier, D., Costa Santos, S. J., & Abril, G. 2016. Spatio-temporal variability of methane (CH₄) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Limnology and Oceanography*, 61(S1), S238–S252. DOI: 10.1002/lno.10298
- Dai, M., Lu, Z., Zhai, W., Chen, B., Cao, Z., Zhou, K., Cai, W., & Chen, C. A. 2009. Diurnal variations of surface seawater pCO₂ in contrasting coastal environments. *Limnology and Oceanography*, 54(3), 735–745.
- Dinauer, A., & Mucci, A. 2017. Spatial variability in surface-water pCO₂ and gas exchange in the world’s largest semi-enclosed estuarine system: St. Lawrence Estuary (Canada). *Biogeosciences*, 14(13), 3221–3237. DOI: 10.5194/bg-14-3221-2017
- Duarte, C. M., & Prairie, Y. T. 2005. Prevalence of heterotrophy and atmospheric CO₂ emissions from aquatic ecosystems. *Ecosystems*, 8(7), 862–870. DOI: 10.1007/s10021-005-0177-4
- Else, B. G. T., Papakyriakou, T. N., Granskog, M. A., & Yackel, J. J. 2008. Observations of sea surface fCO₂ distributions and estimated air-sea CO₂ fluxes in the Hudson Bay region (Canada) during the open water season. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113(8), 1–12. DOI: 10.1029/2007JC004389
- Esteves, F. A., Scarano, F. G., Rocha, C. F. D. 2004. Pesquisa de Longa Duração na Restinga de Jurubatiba: Ecologia, História Natural e Conservação. 1 ed. Rio de Janeiro: RIMA Editora: p. 376.
- Fistarol, G. O., Coutinho, F. H., Moreira, A. P. B., Venas, T., Cánovas, A., de Paula, S. E. M., Coutinho, R., de Moura, R. L., Valentin, J. L., Tenenbaum, D. R., Paranhos, R., do Valle, R. de A. B., Vicente, A. C. P., Amado Filho, G. M., Pereira, R. C., Kruger, R., Rezende, C. E., Thompson, C. C., Salomon, P. S., & Thompson, F. L. 2015. Environmental and sanitary conditions of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. *Frontiers in Microbiology*, 6(NOV), 1–17. DOI: 10.3389/fmicb.2015.01232
- Franco, A. S. 1992. Marés-programas para previsão e análise: Manual do Sistema PAC. São Paulo.
- Frankignoulle, M., Borges, A., & Biondo, R. 2001. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. *Water Research*, 35(5), 1344–1347. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00369-9
- Fries, A. S., Coimbra, J. P., Nemazie, D. A., Summers, R. M., Azevedo, J. P. S., Filoso, S., Newton, M., Gelli, G., de Oliveira, R. C. N., Pessoa, M. A. R., & Dennison, W. C. 2018. Guanabara Bay ecosystem health report card: Science, management, and governance implications. *Regional Studies in Marine Science*, 25, 100474. DOI: 10.1016/j.rsma.2018.100474
- Gagliardi, L. M., Brighenti, L. S., Staehr, P. A., Barbosa, R., Bezerra-neto, F., & Antó, F. 2019. Reduced Rainfall Increases Metabolic Rates in Upper Mixed Layers of Tropical Lakes. *Ecosystems*. DOI: 10.1007/s10021-019-00346-0
- Gao, G., Jin, P., Liu, N., Li, F., Tong, S., Hutchins, D. A., & Gao, K. 2017. The acclimation process of phytoplankton biomass, carbon fixation and respiration to the combined effects of elevated temperature and pCO₂ in the northern South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1–2), 213–220. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.063
- Garcia, H. E., & Gordon, L. I. 1992. Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnology*

- and *Oceanography*, 37(6), 1307–1312. DOI: 10.4319/lo.1992.37.6.1307
- Gazeau, F., Duarte, C. M., Gattuso, J.-P., Barrón, C., Navarro, N., Ruíz, S., Prairie, Y. T., Calleja, M., Delille, B., Frankignoulle, M., & Borges, A. V. 2004. Whole-system metabolism and CO₂ fluxes in a Mediterranean Bay dominated by seagrass beds (Palma Bay, NW Mediterranean). *Biogeosciences Discussions*, 1(1), 755–802. DOI: 10.5194/bgd-1-755-2004
- Gómez-Rubio, V. 2017. ggplot2 - Elegant Graphics for Data Analysis (2nd Edition) . *Journal of Statistical Software*, 77(Book Review 2), 2–5. DOI: 10.18637/jss.v077.b02
- Grasshoff, K., K. K. & M. E. 1999. *Methods of seawater analysis*. Wiley, Weinheim, Germany. p. 632. DOI: 10.1016/0304-4203(78)90045-2
- Guenther, M., Paranhos, R., Rezende, C. E., Gonzalez-Rodriguez, E., & Valentin, J. L. 2008. Dynamics of bacterial carbon metabolism at the entrance of a tropical eutrophic bay influenced by tidal oscillation. *Aquatic Microbial Ecology*, 50(2), 123–133. DOI: 10.3354/ame01154
- Hanson, P. C., Bade, D. L., Carpenter, S. R., & Kratz, T. K. 2003. Lake metabolism: Relationships with dissolved organic carbon and phosphorus. *Limnology and Oceanography*, 48(3), 1112–1119. DOI: 10.4319/lo.2003.48.3.1112
- Hoellein, T. J., Bruesewitz, D. A., & Richardson, D. C. 2013. Revisiting Odum (1956): A synthesis of aquatic ecosystem metabolism. *Limnology and Oceanography*, 58(6), 2089–2100. DOI: 10.4319/lo.2013.58.6.2089
- Huntington, T. G., Balch, W. M., Aiken, G. R., Sheffield, J., Luo, L., Roesler, C. S., & Camill, P. 2016. Climate change and dissolved organic carbon export to the Gulf of Maine. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121(10), 2700–2716. DOI: 10.1002/2015JG003314
- IBGE. 2010. CENSO DEMOGRÁFICO 2010. (Retrieved on from <https://censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?uf=33&dados=0>).
- Jeffrey, L. C., Maher, D. T., Santos, I. R., Call, M., Reading, M. J., Holloway, C., & Tait, D. R. 2018. The spatial and temporal drivers of pCO₂, pCH₄ and gas transfer velocity within a subtropical estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 208, 83–95. DOI: 10.1016/j.ecss.2018.04.022
- Jeffrey, S. W., & Humphrey, G. F. 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochimie Und Physiologie Der Pflanzen*, 167(2), 191–194. DOI: 10.1016/s0015-3796(17)30778-3
- Jolliffe, I. T., & Cadima, J. 2016. Principal component analysis: A review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065). DOI: 10.1098/rsta.2015.0202
- Kjerfve, B., Ribeiro, C. H. A., Dias, G. T. M., Filippo, A. M., & Quaresma, V. da S. 1997. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanahara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, 17(13), 1609–1643. DOI: 10.1016/S0278-4343(97)00028-9
- LaBuhn, Shelby. ; Val Klump, J. 2016. Estimating summertime epilimnetic primary production via in situ monitoring in an eutrophic freshwater embayment, Green Bay, Lake Michigan. *Journal of Great Lakes Research*. 42(5), 1026–1035 DOI: 10.1016/j.jglr.2016.07.028
- Lamparelli, M. 2004. Graus de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de monitoramento. USP. p. 191.
- Liu, Y., Jiao, J. J., & Liang, W. 2018. Tidal Fluctuation Influenced Physicochemical Parameter Dynamics in Coastal Groundwater Mixing Zone. *Estuaries and Coasts*, 41(4), 988–1001. DOI: 10.1007/s12237-017-0335-x
- Mardia, K. V., J. T. Kent, and J. M. B. 1979. *Multivariate Analysis*. Academic Press, 15, 518.
- Marotta, H. 2006. Os Fatores Reguladores Do Metabolismo Aquático E Sua Influência Sobre O Fluxo De Dióxido De Carbono Entre Os Lagos E a Atmosfera. *Oecologia Brasiliensis*, 10(02), 177–185. DOI: 10.4257/oeco.2006.1002.05
- Marotta, H., Bento, L., Esteves, F., & Enrich-prast, A. 2009a. Whole Ecosystem Evidence of Eutrophication Enhancement by Wetland Dredging in a Shallow Tropical Lake. *Estuaries and Coasts*, 32, 654–660. DOI: 10.1007/s12237-009-9152-1
- Marotta, H., Duarte, C. M., Meirelles-Pereira, F., Bento, L., Esteves, F. A., & Enrich-Prast, A. 2010a. Long-term CO₂ variability in two shallow tropical lakes experiencing episodic eutrophication and acidification events. *Ecosystems*, 13(3), 382–392. DOI: 10.1007/s10021-010-9325-6

- Marotta, H., Duarte, C. M., & Pinho, L. 2010b. Rainfall leads to increased p CO₂ in Brazilian coastal lakes. *Biogeosciences*, 1607–1614. DOI: 10.5194/bg-7-1607-2010
- Marotta, H., Duarte, C. M., Sobek, S., & Enrich-Prast, A. 2009b. Large CO₂ disequilibria in tropical lakes. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4), 12–15. DOI: 10.1029/2008GB003434
- Muelbert, J. H., Nidzicko, N. J., Acosta, A. T. R., Beaulieu, S. E., Bernardino, A. F., Boikova, E., Bornman, T. G., Cataletto, B., Deneudt, K., Eliason, E., Kraberg, A., Nakaoka, M., Pugnetti, A., Ragueneau, O., Scharfe, M., Soltwedel, T., Sosik, H. M., Stanisci, A., Stefanova, K., Stéphan, P., Stier, A., Wikner, J., & Zingone, A. 2019. Ilter – the international long-term ecological research network as a platform for global coastal and ocean observation. *Frontiers in Marine Science*, 6, 1–14. DOI: 10.3389/fmars.2019.00527
- Murrell, M. C., Caffrey, J. M., Marcovich, D. T., Beck, M. W., Jarvis, B. M., & Hagy, J. D. 2018. Seasonal Oxygen Dynamics in a Warm Temperate Estuary: Effects of Hydrologic Variability on Measurements of Primary Production, Respiration, and Net Metabolism. *Estuaries and Coasts*, 41(3), 690–707. DOI: 10.1007/s12237-017-0328-9
- Obrador, B., Staehr, P. A., & Christensen, J. P. C. 2014. Vertical patterns of metabolism in three contrasting stratified lakes. *Limnology and Oceanography*, 59(4), 1228–1240. DOI: 10.4319/lo.2014.59.4.1228
- Odum, H. T. 1956. Primary Production in Flowing Waters. *Limnology and Oceanography*, 1(2), 102–117. DOI: 10.4319/lo.1956.1.2.0102
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G.-K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y., & Yool, A. 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437(7059), 681–686. DOI: 10.1038/nature04095
- Paerl, H. W., & Paul, V. J. 2012. Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria. *Water Research*, 46(5), 1349–1363. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.002
- Paranhos, R., Pereira, A. P. & Mayr, L. M. 1998. Diel variability of water quality in a tropical polluted bay. *Environmental Monitoring and Assessment*, (3), 131–141. DOI: 10.1023/A
- Pedrosa, P. & Rezende, C. E. 2000. Dissolved Inorganic Carbon and Metabolism of an Eutrophic Lacustrine System: Variations from a 36-hours study. *Revista Brasileira de Biologia*, 60(4), 607–614.
- Peel, M. C., Finlayson, B. L., & McMahon, T. A. 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11(5), 1633–1644. DOI: 10.5194/hess-11-1633-2007
- Pinho, L., Duarte, C. M., Marotta, H., & Enrich-Prast, A. 2016. Temperature dependence of the relationship between pCO₂ and dissolved organic carbon in lakes. *Biogeosciences*, 13(3), 865–871. DOI: 10.5194/bg-13-865-2016
- R Core Team. 2013. R Project (R Core Team (2013). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. DOI: 3-900051-07-0
- Ram, A. S., Nair, S., & Chandramohan, D. 2003. Seasonal shift in net ecosystem production in a tropical estuary. *Limnology and Oceanography*, 48(4), 1601–1607. DOI: 10.4319/lo.2003.48.4.1601
- Ribeiro, C. H. A., & Kjerfve, B. 2002. Anthropogenic influence on the water quality in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 3(1–3), 13–19. DOI: 10.1007/s10113-001-0037-5
- Robbins, L. L., Hansen, M. E., Kleypas, J. A., & Meylan, S. C. 2010. CO₂calc—A user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Max OS X, and iOS (iPhone). U.S. Geological Survey - File Report, 1280.
- Rosenberg, D. &. 2008. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. *Science*, 321(5891), 926–929. DOI: 10.1126/science.1156401
- Sampaio, M. 2003. Estudo de Circulação Hidrodinâmica 3D e Trocas de Massas D'água da Baía de Guanabara – RJ. Master thesis. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ.
- Sawabini, A. M., Schlezinger, D. R., Sundermeyer, M. A., & Howes, B. L. 2015. Regional Forcing by Light on Dissolved Oxygen Levels in Shallow

- Temperate Estuaries. *Estuaries and Coasts*, 38(3), 1062–1076. DOI: 10.1007/s12237-014-9879-1
- Selvam, V., Hariprasad, V., Mohan, R., & Ramasubramanian, R. 1994. Diurnal variations in the water quality of sewage polluted Adyar mangrove water, east coast of India. *Indian Journal of Marine Sciences*, 23(2), 94–97.
- Staehr, P. A., Bastrup-Spohr, L., Sand-Jensen, K., & Stedmon, C. 2012. Lake metabolism scales with lake morphometry and catchment conditions. *Aquatic Sciences*, 74(1), 155–169. DOI: 10.1007/s00027-011-0207-6
- Staehr, P. A., & Sand-Jensen, K. 2007. Temporal dynamics and regulation of lake metabolism. *Limnology and Oceanography*, 52(1), 108–120. DOI: 10.4319/lo.2007.52.1.0108
- Tosic, M., Restrepo, J. D., Izquierdo, A., Lonin, S., Martins, F., & Escobar, R. 2018. An integrated approach for the assessment of land-based pollution loads in the coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 211, 217–226. DOI: 10.1016/j.ecss.2017.08.035
- Vincent Q. Vu. 2011. ggbiplot: A ggplot2 based biplot. R package version 0.55.
- Weiss, R. F. 1974. Carbon Dioxide in water and Seawater: the Solubility of a Non-Ideal Gas. *Clinical Chemistry*, 23(6), 203–215.
- Weiss, R. F., Price, B. A., Canada, E. R., Hutchinson, P., Jayasundara, G. L., & Wagner-Riddle, C. 1980. Nitrous Oxide Solubility in Water and Seawater. *Agricultural Systems*, 8(47), 247–286. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004
- Wood, S. A., Borges, H., Puddick, J., Biessy, L., Atalah, J., Hawes, I., Dietrich, D. R., & Hamilton, D. P. 2017. Contrasting cyanobacterial communities and microcystin concentrations in summers with extreme weather events: insights into potential effects of climate change. *Hydrobiologia*, 785(1), 71–89. DOI: 10.1007/s10750-016-2904-6
- Xu, Y. J., Xu, Z., & Yang, R. 2019. Rapid daily change in surface water pCO₂ and CO₂ evasion: A case study in a subtropical eutrophic lake in Southern USA. *Journal of Hydrology*, 570, 486–494. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.01.016
- Yang, W.-B., Yuan, C.-S., Tong, C., Yang, P., Yang, L., & Huang, B. Q. 2017. Diurnal variation of CO₂, CH₄, and N₂O emission fluxes continuously monitored in-situ in three environmental habitats in a subtropical estuarine wetland. *Marine Pollution Bulletin*. 119(1), 289–298. DOI: 10.1016/j.marpollbull.2017.04.005

Submitted: 11 September 2019

Accepted: 20 April 2020

Published on line: 15 June 2020

Associate Editors: Camila Barros and Nuria Pistón