

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

**CALIBRACIÓN CON MUESTRAS DE UNA LAGUNA COSTERA MEXICANA
DE LOS FLUORÓMETROS PARA LA DETERMINACIÓN DE CLOROFILAS Y
MATERIA ORGÁNICA DISUELTA DEL SISTEMA MULTIPARÁMETROS
DATA FLOW II.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
O C E A N Ó L O G O
PRESENTA:
VLADISLAV CARNERO BRAVO

ENSENADA, B. C., SEPTIEMBRE DE 2004

RESUMEN

En el presente trabajo se calibraron los sensores de fluorescencia del sistema multiparámetros Data Flow II, usando muestras de agua de Bahía San Quintín, Baja California, durante dos campañas de muestreo (septiembre - octubre 2003; y mayo 2004). Mediante análisis de regresión simple se buscaron relaciones empíricas entre la concentración del carbono orgánico disuelto (COD) y la clorofila "a" con la fluorescencia *in situ*, la significancia global del modelo se probó mediante un Anova de regresión. Los análisis del COD fueron realizados con la técnica de oxidación catalítica de alta temperatura y las concentraciones de clorofila "a" fueron determinadas con un método fluorométrico.

Las concentraciones de COD para el 2003 fueron de 71 a 316 μM y para el 2004 de 70 a 409 μM . Las concentraciones de clorofila "a" para el 2003 fueron de 0.21 - 1.44 $\mu\text{g/l}$ y para el 2004 de 0.19 - 3.16 $\mu\text{g/l}$. La fluorescencia y el COD mostraron una relación significativa en ambas campañas con una R^2 de 0.77 y 0.94 para el 2003 y de 0.95 para el 2004. Se presentó un aumento del 50% en la pendiente de la campaña 2004, lo cual sugiere un cambio estacional en la calidad de la materia orgánica disuelta. Se concluye que la concentración de COD en Bahía San Quintín se puede estimar mediante la medición de la fluorescencia *in situ* de la materia orgánica cromofórica disuelta (MOCD), tomando en cuenta las variaciones estacionales en la ecuación que describe la relación entre estas dos variables.

La relación entre la clorofila "a" y la fluorescencia *in situ* para la campaña del 2003 fue significativa pero con un bajo ajuste (R^2 de 0.23 y 0.48), mientras que en el 2004 la relación fue más alta ($R^2 = 0.75$). El bajo ajuste del modelo de regresión en el 2003 puede deberse, entre otras razones, a que el intervalo y la magnitud de las concentraciones de clorofila "a" fueron bajas en contraste con el 2004. Sin embargo, la precisión del sensor de clorofilas es suficientemente alta para que aún en concentraciones bajas se identifiquen tendencias en la distribución superficial de clorofilas en la bahía. Para el cálculo de la concentración de clorofila "a" a partir de la fluorescencia *in situ*, se propone el uso de la ecuación de la campaña 2004.

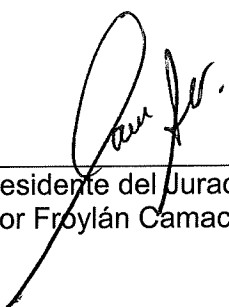
**“CALIBRACIÓN CON MUESTRAS DE UNA LAGUNA COSTERA MEXICANA
DE LOS FLUORÓMETROS PARA LA DETERMINACIÓN DE CLOROFILAS Y
MATERIA ORGÁNICA DISUELTA DEL SISTEMA MULTIPARÁMETROS
“DATA FLOW II”.”**

T E S I S

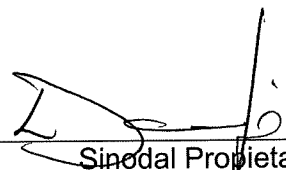
QUE PRESENTA:

VLADISLAV CARNERO BRAVO

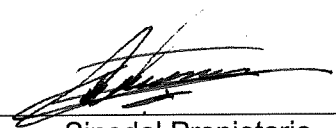
Aprobada por:



Presidente del Jurado
Dr. Victor Froylán Camacho Ibar



Sinodal Propietario
Dr. Luis Walter Daesslé Heuser



Sinodal Propietario
Dr. Eduardo Martín Santamaría del
Angel

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Victor Froylán Camacho Ibar por todo el apoyo y conocimiento que me brindó.

Al Dr. Luis Walter Daesslé Heuser y al Dr. Eduardo Martín Santamaría del Angel por su participación como sinodales.

Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas por permitirme el uso de sus instalaciones.

Al CONACYT por el apoyo al proyecto “Respuestas físicas, geoquímicas y biológicas de Bahía San Quintín a los pulsos de agua de surgencias del mar adyacente” que me brindó una beca como asistente de proyecto.

Al Programa Integral de Fortalecimiento Institucional (SEP – UABC – PIFI 1.0) por el presupuesto para la obtención del sistema multiparámetros Data Flow II.

A mi madre, mi padre y mi hermano.

A mis amigos.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
Descripción del Data Flow II	9
2. OBJETIVO	12
3. METODOLOGÍA	12
Área de estudio	12
Obtención de muestras y su análisis en el laboratorio	14
Oxímetro y termómetro del Data Flow II	16
Tratamiento de datos	16
4. RESULTADOS	17
COD y MOCD	17
Clorofila “a”	23
Salinidad	26
Temperatura	26
5. DISCUSIÓN	28
COD y MOCD	30
Clorofila “a”	34
Salinidad	37
Temperatura	37
Mapas	37
5. CONCLUSIÓN	40
6. RECOMENDACIONES	41
7. BIBLIOGRAFÍA	42

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.- Relación estacional de la fluorescencia $F_n(355)$ (eje izquierdo) y la absorción $a(355)$ (eje derecho) de la MOCD con el COD en Middle Atlantic Bight. La línea de regresión (pendiente de 0.0157 y el intercepto en 67 μM) corresponde a los datos colectados en noviembre, marzo y abril (Vodacek *et al.*, 1997).8
- Figura 2.- Fotografías del Data Flow II. (A) Vista del panel de control y la manguera de salida del sistema. (B) Vista interna del sistema donde se muestra: fluorómetro de clorofilas (1), fluorómetro de MOCD (2), conductímetro (3) y oxímetro (4).11
- Figura 3.- Estaciones de muestreo en Bahía San Quintín.13
- Figura 4.- Relación entre la fluorescencia medida con el Data Flow II y el COD. (A) Sep-03, (B) Oct-03 y (C) May-04. La línea continua representa la regresión y las líneas segmentadas el intervalo de confianza, los cuadros negros no se incluyen en la regresión.22
- Figura 5.- Relación entre la fluorescencia medida con el Data Flow II y la concentración de clorofila "a" medida en laboratorio. (A) Sep-03, (B) Oct-03 y (C) May-04. La línea continua representa la regresión lineal y las líneas segmentadas el intervalo de confianza.24
- Figura 6.- Curva de calibración en el fluorómetro de clorofilas del Data Flow II. Se incluye la ecuación lineal con el ajuste para los datos con lecturas $< 3 \text{ V}$ y la ecuación lineal con el ajuste para los datos con lecturas $> 3 \text{ V}$25

Figura 7.- Relación entre la salinidad medida del Data Flow II y la salinidad medida en el laboratorio. Campaña 2003 (Sep-03 y Oct-03). La línea continua representa la regresión lineal y las líneas segmentadas el intervalo de confianza.

.....27

Figura 8.- Relación entre la temperatura medida del Data Flow II y la temperatura medida con termómetro (de mercurio) para todos los datos de ambas Campañas (2003 y 2004). La línea continua representa la regresión lineal y las líneas segmentadas el intervalo de confianza.27

Figura 9.- Comparación entre datos de fluorescencia (V) de MOCD cuando (A) las burbujas estuvieron presentes, (B) cuando las burbujas entraron en una parte del recorrido, y (C) cuando no hubo problemas de burbujas.29

Figura 10.- (A) Salinidad vs COD y (B) Salinidad vs fluorescencia (MOCD) para May-04. La línea continua representa la línea de regresión, las líneas segmentadas rojas el intervalo de confianza y la línea segmentada verde la línea teórica de mezcla conservativa.33

Figura 11.- Comportamiento del fluorómetro para clorofilas del Data Flow II en Sep-03 durante un intervalo corto de fluorescencia.35

Figura 12.- Mapa de Bahía San Quintín mostrando la distribución de clorofila "a" (campaña 2004). La escala contiene los voltios (derecha) y las concentraciones ($\mu\text{g/l}$) correspondientes a la relación del 2004 (izquierda). Los puntos negros representan el recorrido de la embarcación.38

Figura 13.- Mapa de Bahía San Quintín mostrando la distribución de COD (campaña 2004). La escala contiene los milivoltios (derecha) y las concentraciones (μM) correspondientes a la relación del 2004 (izquierda). Los puntos negros representan el recorrido de la embarcación.39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Promedio de las variables fisicoquímicas para finales de Septiembre del 2003. EST = estación, T ($^{\circ}\text{C}$) = temperatura, SAL = salinidad, Chl-a = $\mu\text{g/l}$ de clorofia a, Chl-a" = Volts, COD = μM y MOCD = milivolts.	18
Tabla 2.- Promedio de las variables fisicoquímicas para principios de Octubre del 2003. EST = estación, T ($^{\circ}\text{C}$) = temperatura, SAL = salinidad, Chl-a = $\mu\text{g/l}$ de clorofia a, Chl-a" = Volts, COD = μM y MOCD = milivolts.	19
Tabla 3.- Promedio de las variables fisicoquímicas para finales de Mayo del 2004. EST = estación, T ($^{\circ}\text{C}$) = temperatura, SAL = salinidad, Chl-a = $\mu\text{g/l}$ de clorofia a, Chl-a" = Volts, COD = μM y MOCD = milivolts.	20
Tabla 4.- Anova de las regresiones. Se muestra el número de datos (N), la F calculada ($F_{(1,N-2)}$) y la F_c crítica ($F_{\alpha(1),1,N-2}$) con un alpha (α) de una cola de 0.05.	21
Tabla 5.- Curva de calibración en el fluorometro para clorofilas del sistema multiparámetros Data Flow II.	25

1. INTRODUCCIÓN

La estructura ambiental de las zonas costeras (lagunas costeras, estuarios, marismas, etc.) está determinada por la interacción de variables geológicas, físicas, químicas, climáticas y biológicas, lo que da como resultado que cada rasgo morfológico costero sea único. Los ciclos de los compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, también son característicos para cada cuerpo de agua costero y dependen de la relación y equilibrio de estas variables (de la Lanza-Espino y Cáceres-Martínez, 1994).

Los ecosistemas costeros someros como las lagunas costeras mexicanas, son considerados como medios ambientes altamente productivos (de 200 a 500 g C m⁻² año⁻¹, Knoppers 1994), por lo que suelen ser sitios importantes no sólo para la recreación sino también para el desarrollo de actividades pesqueras incluyendo la acuicultura. La alta productividad primaria de estos ecosistemas está determinada, en gran medida, por la abundancia adecuada de nutrientes (C, N y P) así como la disponibilidad de luz y otros factores para el desarrollo óptimo de los productores primarios.

Si bien la presencia de los nutrientes es esencial para el desarrollo adecuado de los productores primarios, el exceso de nutrientes en los cuerpos costeros puede tener efectos nocivos. Existen evidencias que indican que, el exceso de nutrientes inducido por aportes antropogénicos está relacionado con el incremento en florecimientos de especies nocivas (incluyendo tóxicas) de fitoplancton, pérdidas en la cobertura de pastos marinos, muertes masivas de

peces y el desarrollo de zonas subóxicas conocidas como “zonas muertas” (NRC, 2000).

El exceso de nutrientes en el agua por causas antropogénicas puede inducir un incremento en la producción primaria; a este incremento en la materia orgánica particulada se le conoce como el fenómeno de la eutroficación (Nixon, 1995). Si bien un incremento en la disponibilidad de materia orgánica puede ser de beneficio si éste a su vez resulta en mayor producción pesquera (ej. Rosenberg *et al.*, 1990), en la mayoría de las ocasiones el exceso de materia orgánica tiene efectos adversos como la deficiencia en oxígeno en el agua o hipoxia (NRC, 2000).

Por lo anterior, resulta claro que la dinámica de los componentes abióticos (ej. los ciclos de los nutrientes) en los ecosistemas costeros, está intrínsecamente asociada con la presencia y abundancia de sus recursos bióticos incluyendo especies con valor comercial. Esta relación indica que el conocimiento del ciclo de los nutrientes puede servir de sustento para el diseño de mecanismos de administración y manejo sustentable de los recursos naturales en cuerpos costeros.

Entre las variables importantes que se deben determinar para conocer con precisión los ciclos biogeoquímicos del C, N y P en ecosistemas costeros se encuentran la clorofila “a” y la materia orgánica disuelta (MOD). La clorofila “a” es el principal pigmento fotosintético del reino vegetal en ambientes marinos y terrestres, y su concentración puede ser indicadora de la biomasa del

fitoplancton en el mar. Ya que las concentraciones de clorofila “a” pueden ser indicadores de la abundancia y la biomasa fitoplanctónica, estas mediciones pueden ser indicadores del estatus trófico de un ecosistema (Kideys, 2002). Concentraciones altas de clorofila “a” pueden reflejar un incremento en los aportes de nutrientes, mientras que el incremento de las clorofilas con el tiempo pueden reflejar cambios temporales en el estatus trófico del sistema.

El fitoplancton tiene una distribución global amplia y contribuye con más del 25% de la vegetación total del planeta (Jeffrey y Hallegraeff, 1990), es reconocido como la base de toda la producción animal en el océano abierto, soportando un medio alimenticio sobre el cual descansa el mundo de los peces. Es importante poder medir caídas de la abundancia o de la duración de los florecimientos algales ya que pueden conducir a colapsos de generaciones enteras de peces (Lasker, 1975). El conocimiento de la distribución espacial de la concentración de clorofilas puede revelar áreas de contrastante fertilidad, desde áreas oligotróficas como el océano abierto donde las concentraciones de clorofilas pueden ser bajas ($<0.05 \mu\text{g/l}$), hasta áreas relativamente fértiles ($1 - 10 \mu\text{g/l}$) como las encontradas en zonas de surgencia, en fronteras de plataformas continentales, en aguas costeras y en estuarios (Jeffrey *et al.*, 1997).

En ecosistemas costeros someros, las concentraciones elevadas de clorofila a pueden indicar alta abundancia de fitoplancton y/o macroalgas flotantes, las cuales pueden ensombrecer las praderas de pastos marinos e inducir así su pérdida en cobertura (Charpy-Roubaud y Sournia 1990). En estos ecosistemas,

las concentraciones elevadas de clorofila "a" pueden reflejar alta producción en columna de agua y a su vez altos flujos de material orgánico lábil (i.e. fácilmente degradable) hacia los sedimentos. Esta información puede ayudar a entender los ciclos diurnos (ej. la amplitud de las variaciones) del pH y las concentraciones de oxígeno disuelto; ciclos cuya alteración (ej. por incremento en la duración de condiciones hipóxicas o anóxicas) puede inducir una reducción en la diversidad de especies animales y vegetales (Rabalais *et al.* 1991).

La MOD (materia orgánica disuelta) o COD (carbono orgánico disuelto) juega un papel central en diferentes procesos biogeoquímicos ya que representa un reservorio bioquímico que provee un sustrato para la vida acuática, es un intermediario en la regeneración de nutrientes, presenta capacidad de intercambio de iones incluyendo la asociación con metales tóxicos, absorbe luz y calor, etc. (Ducklow, 2002). Desde el punto de vista de los flujos de energía, el estudio de la MOD en ecosistemas marinos es importante ya que esta constituye el sustrato abiótico fundamental que sostiene las tramas tróficas basadas en las bacterias heterotróficas (Azam, 1998; Ducklow, 2000).

La fuente primaria de MOD en el mar abierto son los productores primarios, esencialmente el fitoplancton. En los ecosistemas costeros someros las fuentes de MOD pueden ser más diversas, ya que las comunidades de productores primarios son más complejas que en mar abierto y pueden incluir, además del fitoplancton, diferentes tipos de macrovegetación (Findlay *et al.*, 1998). Además de los aportes autóctonos, en los sistemas estuarinos pueden existir aportes

alóctonos de MOD como los aportes terrígenos vía los ríos, aportes desde el mar adyacente, flujos atmosféricos (Guo *et al.*, 1999) e incluso descargas antropogénicas.

Dadas las múltiples fuentes potenciales de MOD, así como la intensa dinámica inducida por las mareas, los vientos, los aportes riverinos, etc., la distribución espacial de las concentraciones de MOD en ecosistemas costeros someros puede ser heterogénea. Es decir, en contraste con el mar abierto, en lagunas costeras y estuarios pueden presentarse cambios notables (decenas de micromolar) en la concentración de MOD en distancias pequeñas (pocos metros) y/o en periodos pequeños (escalas menores que la marea). Para estudiar dicha variabilidad, es deseable contar con instrumentación oceanográfica de respuesta rápida que permita la cuantificación *in situ* de la MOD.

Aunque no se conocen hoy en día técnicas directas para la cuantificación *in situ* de la MOD en el mar, existe la posibilidad de cuantificar con mediciones de fluorescencia una fracción de la MOD que presenta propiedades ópticas. Recientemente este material ha sido denominado genéricamente como “materia orgánica cromofórica disuelta” (MOCD). Ya que la detección de fluorescencia es rápida, sensible, menos costosa que otras medidas cuantitativas y no requiere una manipulación de las muestras, la determinación indirecta de la MOD a través de mediciones de MOCD por fluorescencia se considera hoy día como una técnica prometedora (TURNER DESIGNS, 2003).

Además de su posible relación directa con el contenido de MOD, en años recientes se ha observado un creciente interés por la MOCD en ecosistemas marinos. Entre las principales causas de este interés se encuentran:

1. El conocimiento de que la liberación de clorofluorocarbonos (CFCs) por el hombre causa el aumento de la destrucción de ozono estratosférico en regiones polares, conduciendo a un incremento de los niveles superficiales de radiación UV-B (también UV-A). Este incremento de la radiación UV-B tiene un posible impacto negativo sobre ecosistemas marinos y de agua dulce ya que este tipo de radiación puede ser nociva para organismos acuáticos. Debido a que la MOCD absorbe fuertemente luz en el intervalo de energía de la UV-A y UV-B, la cantidad de MOCD presente en la superficie puede tener un marcado impacto en los niveles de radiación dañina recibida por los organismos acuáticos (Blough y Del Vecchio, 2002; Williamson *et al.*, 1996; Zepp *et al.*, 1998).

2. La MOCD juega un importante papel en la biogeoquímica de aguas naturales a través de su influencia en el campo de luz acuática (Bidigare *et al.*, 1993; Arrigon y Brown, 1996). Para aguas costeras y estuarios con fuerte influencia de ríos, la absorción de MOCD puede extenderse bien dentro de las longitudes de onda de la luz visible, dominando a la absorción fitoplanctónica en la porción azul del espectro. En este caso, la cantidad y calidad disponible de la radiación fotosintéticamente activa para el fitoplancton es reducida, por lo que un incremento en la MOCD puede disminuir la producción primaria y afectar la estructura del ecosistema (Blough y Del Vecchio, 2002).

3. La expansión en el uso de satélites para examinar procesos biogeoquímicos a una amplia escala espacial y temporal por medio del color oceánico ha requerido el desarrollo de algoritmos para determinar constituyentes marinos. Se ha reconocido que los altos niveles de absorción de MOCD en muchas aguas costeras y estuarios pueden afectar significativamente la determinación de la biomasa fitoplanctónica por mediciones de satélite (Blough y Del Vecchio, 2002).

El uso de técnicas espectroscópicas para cuantificar y caracterizar la MOCD ha sido discutido en la literatura (Blough y Green, 1995; Coble, 1996; McKnight *et al.*, 2001). McKnight *et al.* (2001) generaron matrices de excitación-emisión para identificar precursores de materia orgánica. Un pico de material húmico que puede pertenecer a una fuente marina tiene una excitación en 330 nm de longitud de onda y una emisión de fluorescencia en 420 nm aproximadamente (Coble, 1996), mientras que picos de excitación/emisión de 245/430 y 360/470 nm han sido descritos como de origen terrestre (Coble *et al.*, 1993).

Vodacek *et al.* (1995; 1997) observaron relaciones lineales para aguas costeras (ver Fig. 1) entre la concentración de MOCD medida por fluorescencia y la MOD medida por técnicas convencionales usadas en laboratorio como la combustión catalizada de alta temperatura.

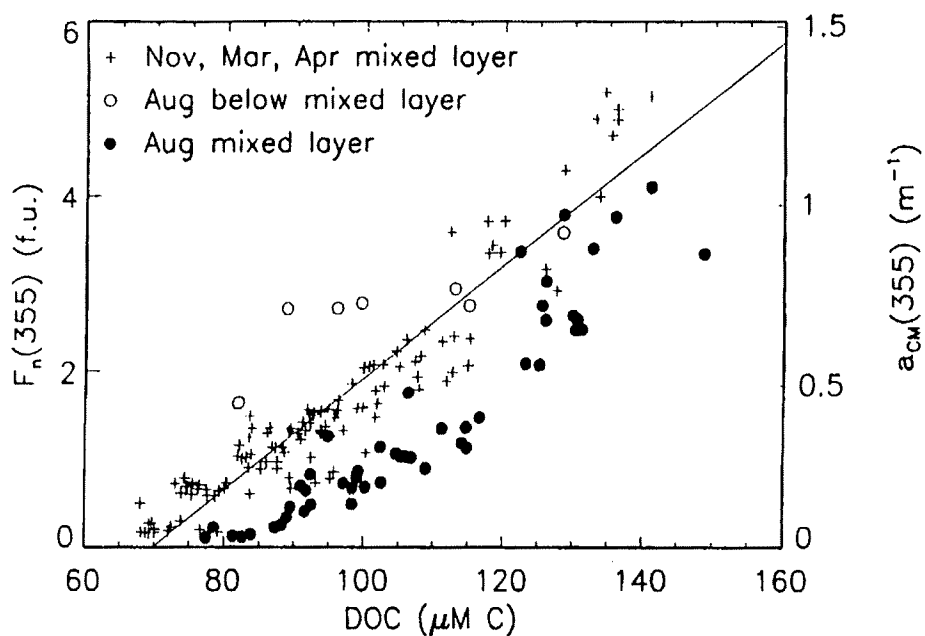


Figura 1.- Relación estacional de la fluorescencia $F_n(355)$ (eje izquierdo) y la absorción $a(355)$ (eje derecho) de la MOCD con el COD en Middle Atlantic Bight. La línea de regresión (pendiente de 0.0157 y el intercepto en 67 μM) corresponde a los datos colectados en noviembre, marzo y abril (Vodacek *et al.*, 1997).

Descripción del sistema Data Flow II

El sistema multiparámetros Data Flow II es un equipo para el análisis de agua de mar (Fig. 2). El aparato permite muestrear agua superficial de hasta unos 30 cm de profundidad desde una lancha en movimiento y se compone de:

1. Fluorometro para clorofila "WETStar WS3S-894P" (WETlabs inc.) con las siguientes características:

- Longitud de onda de excitación: 460 nm
- Longitud de onda de emisión: 695 nm
- Respuesta:

Agua pura ► 0.050 V

0.05 mg/l copro* ► 2.999 V

*copro (concentración de tetrametil ester de coproporfirina),
0.5 mg/l de copro es aproximadamente igual a 50 µg/l de clorofila en fitoplancton de la especie *Thaalsiosira weissflogii* (WETLabs, 2002).

- Sensibilidad: 0.03 µg/l
- Intervalo de operación: 0.03 – 75 µg/l
- Salida: 0 – 5 V de señal analógica

2. Fluorometro para la MOCD (materia orgánica cromofórica disuelta) que presenta fluorescencia "CDOM WETStar WSCD-885P" (WETLabs Inc.):

- Longitud de onda de excitación: 370 nm
- Longitud de onda de emisión: 460 nm

- Respuesta:

Agua pura ► 0.060 V

100 ppb Sulfato de Quinina Dihidratada (QSD) ► 3.025 Voltios

- Sensibilidad: 0.050 ppb QSD
- Salida: 0 – 5 V de señal analógica

3. Sensor de conductividad para la salinidad "+ GF + SIGNET 8850 - 1".

- Precisión: $\pm 2\%$ de la lectura

4. Sensor polarográfico para el oxígeno disuelto "OD 7685" (B & C Electronics).

5. Sensor de temperatura.

6. GPS "GPSMAP 182/232" (GARMIN).

7. POLYCORDER *

8. Bomba de Agua.

9. Baterías (2).

10. Filtro para detritus.

11. Filtro para burbujas.

* POLYCORDER es una computadora portátil programada para recibir, almacenar y descargar datos de los sensores y del "GPS". La presentación de los datos es: día, hora, clorofilas, oxígeno corregido por temperatura, oxígeno corregido por temperatura y salinidad, temperatura, salinidad, materia orgánica cromofórica disuelta (MOCD), latitud y longitud.

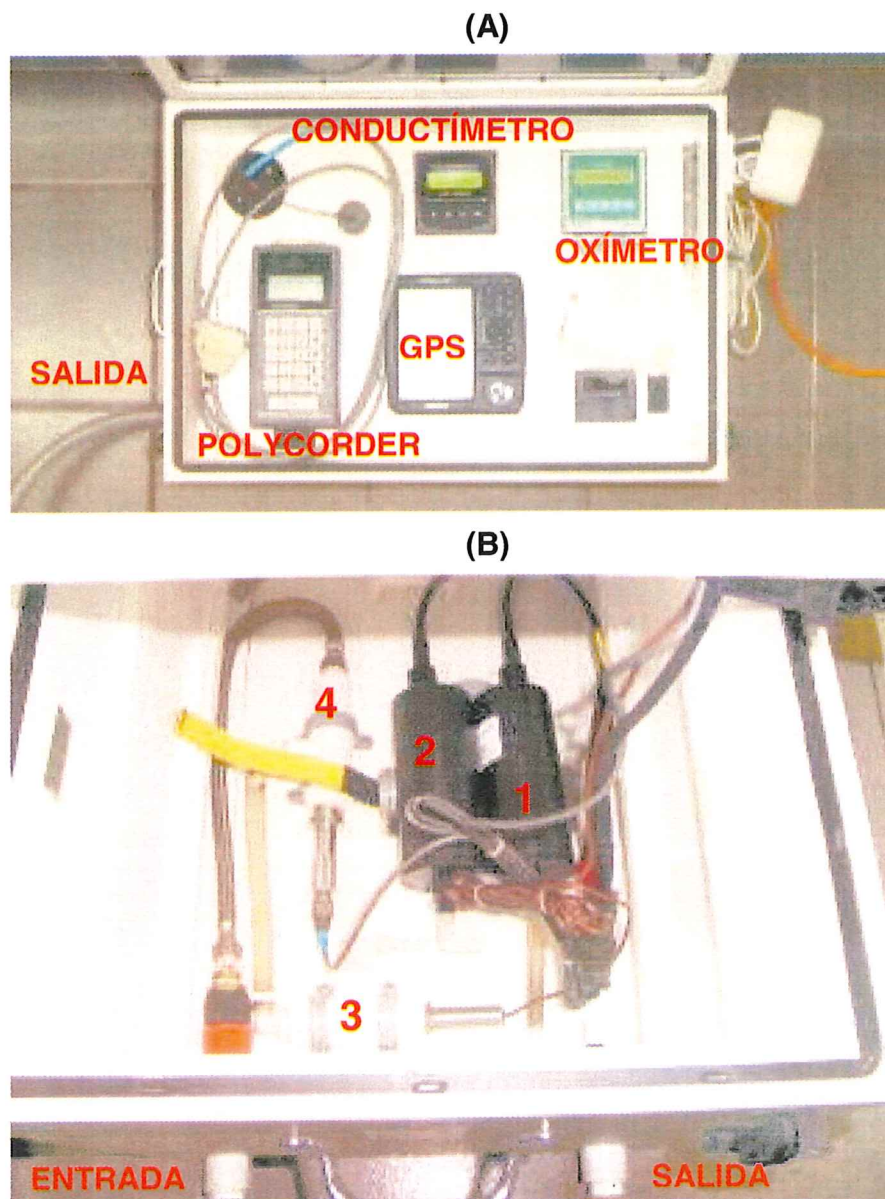


Figura 2.- Fotografías del Data Flow II. (A) Vista del panel de control y la manguera de salida del sistema. (B) Vista interna del sistema donde se muestra: fluorómetro de clorofilas (1), fluorómetro de MOCD (2), conductímetro (3) y oxímetro (4).

2. OBJETIVO

Calibrar los sensores de fluorescencia del sistema multiparámetros Data Flow II usando muestras de agua de la Bahía San Quintín, Baja California, buscando relaciones empíricas del COD y la clorofila *a* con la fluorescencia.

3. METODOLOGÍA

Área de estudio

Bahía San Quintín es una laguna costera localizada entre 30.36° y 30.52° de latitud N y entre 115.92° y 116.04° de longitud W en la costa del Pacífico de Baja California, México (Fig. 3). El área que cubre es aproximadamente de 42 km² y tiene una profundidad promedio de 2 m. Así mismo, la evaporación excede a la precipitación a través de todo el año, siendo un sistema hipersalino (Millán-Núñez *et al.*, 1982). Bahía San Quintín tiene forma de “Y”, con un brazo al oeste llamado Bahía Falsa y un brazo al este conocido propiamente como Bahía de San Quintín.

La zona costera frente a la bahía presenta eventos de surgencia, los cuales ocurren con mayor intensidad a finales de primavera y principios de verano (Ibarra-Obando *et al.*, 2001). Los cambios estacionales en la calidad del agua del mar adyacente asociados con la estacionalidad de los eventos de surgencia pueden controlar, a su vez, la variación estacional de las variables fisicoquímicas al interior de la laguna (Lara-Lara *et al.*, 1980).

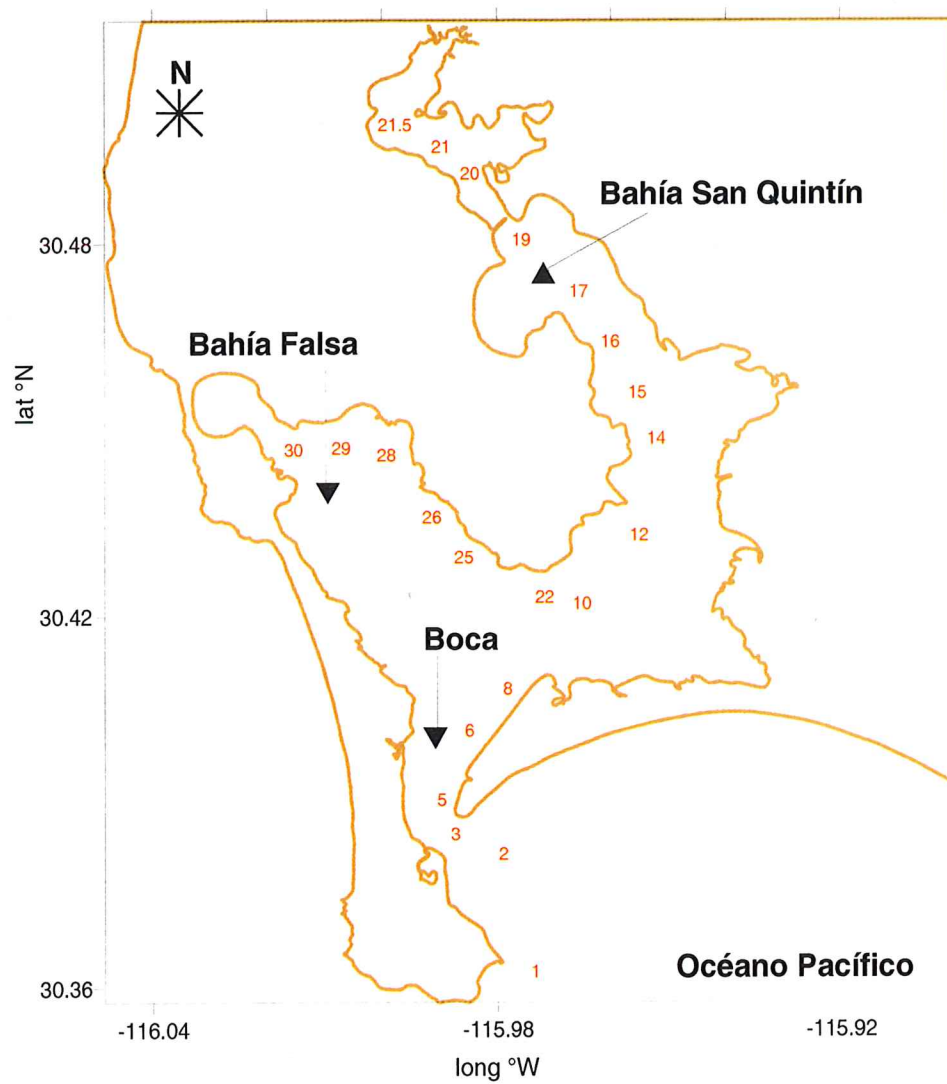


Figura 3.- Estaciones de muestreo en Bahía San Quintín.

Obtención de muestras y su análisis en el laboratorio

Se colectaron muestras de agua de superficie en la Bahía San Quintín durante dos campañas de muestreo, la primera realizada en el 2003 durante los días 26, 27 y 30 de septiembre y 1, 3, 4, 7 y 8 de octubre, y la segunda en el 2004 durante los días 22, 23, 26 y 27 de mayo en la red de estaciones mostrada en la Figura 3. Para cubrir toda el área de la bahía fue necesario muestrear en dos días seguidos. Esto se hizo bajo condiciones similares de marea y tratando de minimizar los efectos de las oscilaciones muestreando durante la pleamar y sobre los canales principales. La muestra de agua superficial se recolectó de la salida del Data Flow II (i.e., de la manguera de salida del equipo, Fig. 2) para posteriormente determinar cada variable por los siguientes métodos:

1. COD: Las muestras colectadas del Data Flow II se pasaron a través de filtros de fibra de vidrio "Whatman GF/F de 25 mm de diámetro" previamente calcinados (450°C / 2 hrs) y el agua de mar filtrada se colectó en botellas oscuras de 125 mL (HDPE) previamente descontaminadas. Cada muestra de 40 ml fue acidificada (200 µl de H₃PO₄ al 50%), refrigerada en hielo y posteriormente congelada hasta su análisis en el laboratorio.

El contenido de COD en las muestras se midió con un analizador de carbono orgánico Shimadzu TOC-5000 que funciona bajo el principio de oxidación catalítica de alta temperatura, después de la descarbonación de la muestra por una vigorosa agitación con aire "zero" (libre de CO₂ y humedad) por 5 minutos. El volumen de inyección fue de 100 µl. El sistema se estandarizó con ftalato

ácido de potasio en agua desionizada, elaborando una curva de calibración con un intervalo de concentraciones de 30 a 360 μM . El blanco del sistema fue obtenido por frecuentes inyecciones de agua desionizada, el coeficiente de variación fue $< 2 \%$ (8 μM). Todas las concentraciones de COD fueron corregidas por el blanco.

2. Clorofila "a": A través del filtro usado para la muestra de COD se filtró un volumen total conocido (~ 280 ml) de agua y se le agregó carbonato de magnesio para evitar la degradación de clorofila; se envolvió con papel aluminio y se congeló hasta su análisis en el laboratorio. La concentración de clorofila "a" se determinó con el método de fluorescencia "445.0: In Vitro Determination of Chlorophyll a and Pheophytin a in Marine and Freshwater Algae by Fluorescence" descrito por Arar y Collins (EPA, 1997) mediante un fluorómetro "TURNER QUANTECH". Se prepararon curvas de calibración con un intervalo de 0.3 a 100 $\mu\text{g/l}$ usando un estándar de clorofila "a" TURNER DESIGNS. También se obtuvo una curva de calibración con el fluorómetro del Data Flow II bajo condiciones de laboratorio en un intervalo de 0.3 a 45 $\mu\text{g/l}$.

3. Salinidad: La muestra se colectó en botellas de citrato para salinidad y se midió la conductividad en laboratorio con un salinómetro AUTOSAL Guildline.

Oxímetro y termómetro del Data Flow II

La calibración del oxímetro se realizó llegando al punto de saturación en la interfase agua-aire de acuerdo con las instrucciones del manual del fabricante del oxímetro. La temperatura se corroboró en la estación de muestreo con un termómetro de mercurio.

Tratamiento de datos

Durante las dos campañas se obtuvieron un total de 6 muestreos completos de la laguna (designados como D1 a D6), cada muestreo realizado durante dos días. Ya que las tendencias eran similares, con los datos de los muestreos D1 y D2 de finales de septiembre de 2003, se hizo un solo juego de datos que se designó Sep-03. Así mismo, los datos de los muestreos D3 y D4 de principios de octubre de 2003 se designaron Oct-03, mientras que los datos de los muestreos D5 y D6 (finales de mayo de 2004) se designaron May-04.

El sistema Data Flow II se mantuvo permanentemente encendido, es decir, colectando datos tanto en cada estación de muestreo como durante el tránsito de estación a estación. Por lo anterior, de la serie completa de datos para cada día se localizaron las estaciones y se calculó la media de cada variable para todos los datos registrados en cada estación. Los valores promedio de las estaciones se compararon con los valores obtenidos para las muestras en el laboratorio mediante análisis de regresión lineal. La significancia global del modelo se probó mediante el Anova de regresión.

4. RESULTADOS

COD y MOCD

Los intervalos de concentración de COD observados para Sep-03, Oct-03 y May-04 fueron 92 - 257 μM , 71 - 316 μM y 70 - 409 μM respectivamente (Tablas 1, 2 y 3). Los intervalos de las mediciones de fluorescencia para la MOCD (reportada en mV) fueron 115 - 280 mV en Sep-03, 90 - 310 mV en Oct-03 y 100 - 320 mV en May-04.

Las regresiones fueron significativas (Tabla 4) para ambas campañas (2003 y 2004) y las relaciones empíricas entre el COD y la fluorescencia de la MOCD se ajustaron a una recta con pendiente positiva, las pendientes para Sep-03, Oct-03 y May-04 fueron 0.89, 1.08 y 1.51, con una ordenada al origen -6, -25 y -87; y una R^2 de 0.77, 0.94 y 0.95 respectivamente (Fig. 4).

Tabla 1.- Promedio de las variables fisicoquímicas para finales de Septiembre del 2003. EST = estación, T (°C) = temperatura, SAL = salinidad, Chl-a = µg/l de clorofila "a", Chl-a" = Volts, COD = µM y MOCD = milivolts.

D1 Laboratorio					D1 Data Flow II				
EST	T (°C)	SAL	Chl-a	COD	EST	T (°C)	SAL	Chl-a"	MOCD
1	15.50	33.33	1.11	97	1				
2	15.50	33.33	0.63	107	2	15.34	34.21	0.477	
3	15.00	33.31	0.93	100	3	14.87	34.25	0.744	
5	15.50	33.30	0.63	79	5	14.87	34.26	0.752	
6	16.00	33.31	0.60	85	6	15.28	34.18	0.443	
8	16.50	33.41	0.56	91	8	16.24	34.21	0.411	
10	17.00	33.45	0.91	94	10	16.28	34.26	0.489	
12	17.00	33.56	0.56	112	12	16.65	34.27	0.478	
14	19.00	33.88	0.55	124	14	18.93	34.45	0.500	150
16	20.00	33.87	0.34	118	16	19.40	34.38	0.489	150
17	20.50	34.40	0.31	172	17	20.33	34.90	0.494	195
19	21.00	34.96	0.47	197	19	20.46	35.30	0.603	220
20	20.50	35.02	0.47	222	20	20.56	35.40	0.627	230
21	21.50	35.30	0.73	221	21	20.58	35.65	0.823	240
22	17.00	33.49	0.45	111	22	16.86	34.25	0.424	
25	17.00	33.52	0.36	125	25	17.02	34.27	0.652	120
26	18.00	33.63	0.50	113	26	17.99	34.31	0.620	140
28	19.00	33.82	0.43	171	28	18.99	34.40	0.610	152
29	20.00	33.93	0.29	132	29				
30	20.50	34.06	0.29	149	30	19.57	34.65	0.570	170
D2 Laboratorio					D2 Data Flow II				
EST	T (°C)	SAL	Chl-a	COD	EST	T (°C)	SAL	Chl-a"	MOCD
1	16.50	33.26	1.07	121	1	16.42	33.96	0.634	134
2	16.50	33.29	1.23	92	2	16.42	34.00	0.635	120
3	16.00	33.31	0.87	108	3	16.27	34.10	0.534	130
5	16.00	33.29	1.05	145	5	16.14	34.07	0.527	130
6	16.00	33.30	0.94	105	6	16.14	34.12	0.609	115
8	18.00	33.40	0.51	95	8	17.61	34.02	0.480	
10	19.00	33.50	0.65	108	10	18.57	34.15	0.631	
12	18.50	33.47	0.70	103	12	18.07	34.22	0.595	
14	19.50	33.70	0.73	111	14	18.92	34.38	0.572	174
16	20.50	33.87	0.42	247	16	20.10	34.40	0.505	184
17	21.00	34.13	0.42	141	17	20.71	34.66	0.460	194
19	22.00	34.68	0.42	190	19	21.44	35.33	0.535	240
20	23.00	35.34	0.63	247	20	22.05	35.80	0.610	260
21			1.44	257	21	22.51	36.12	0.818	280
22	19.00	33.59	0.67	114	22	18.20	34.05	0.475	160
25	18.00	33.23	0.44	180	25	18.11	34.05	0.511	170
26	18.50	33.55	0.52	114	26	18.73	34.02	0.537	190
28	20.00	33.80	0.53	142	28	19.94	34.11	0.488	166
29	20.50	33.83	0.40	132	29	20.06	34.13	0.448	170
30	21.00	33.88	0.42	128	30	20.09	34.20	0.449	170

Tabla 2.- Promedio de las variables fisicoquímicas para principios de Octubre del 2003. Los significados de las abreviaciones se indican en la Tabla 1.

D3 Laboratorio					D3 Data Flow II				
EST	T (°C)	SAL	Chl-a	COD	EST	T (°C)	SAL	Chl-a"	MOCD
1	17.0	33.37	0.21	95	1	17.11	33.81	0.362	100
2	16.0	33.30	0.45	72	2	16.36	33.85	0.442	100
3	16.0	33.30	0.36	81	3	16.20	33.94	0.472	100
5	16.5	33.34	0.23	89	5	16.47	33.94	0.308	100
6	18.5	33.64	0.34	108	6	18.00	34.01	0.449	120
8	19.0	33.65	0.47	148	8	18.61	34.05	0.491	120
10	19.5	33.77	0.39	116	10	19.19	34.12	0.374	130
12	20.0	34.04	0.35	146	12	19.88	34.28	0.453	140
13	20.0	33.77	0.46	123	13	19.55	34.38	0.489	
14	20.0	33.86	0.38	127	14	19.77	34.45	0.543	
15	20.5	33.92	0.24	135	15	19.94	34.44	0.407	
16	20.5	34.09	0.28	143	16	20.21	34.60	0.404	
17	21.0	34.17	0.30	146	17	20.46	34.66	0.410	
18	21.5	34.49	0.30	166	18	20.72	34.95	0.445	
19	21.5	34.77	0.38	399	19	20.96	35.28	0.518	
20	21.5	35.49	0.32	241	20	21.18	35.98	0.536	
21	22.0	35.85	0.38	260	21	21.29	36.38	0.570	
21.5	22.0	36.50	0.46	304	21.5	21.44	36.97	0.711	
22	19.0	33.67	1.08	114	22	19.09	34.10	0.630	
25	19.5	33.70	0.94	108	25	19.24	34.11	0.558	
26	19.5	33.72	0.89	107	26	19.45	34.12	0.565	
28	20.0	33.83	0.72	145	28	19.71	34.19	0.568	
29	20.0	33.83	0.68	138	29	19.71	34.17	0.566	
30	20.0	33.87	0.74	133	30	19.80	34.21	0.577	
D4 Laboratorio					D4 Data Flow II				
EST	T (°C)	SAL	Chl-a	COD	EST	T (°C)	SAL	Chl-a"	MOCD
1	16.0	33.27	0.89	89	1	16.17	34.00	0.784	100
2	15.0	33.15	0.78	78	2	15.17	34.00	1.087	90
3	15.5	33.23	0.28	71	3	15.52	34.00	0.892	100
5	16.0	33.24	1.01	75	5	15.62	34.00	0.868	100
6	17.0	33.36	0.28	365	6	16.28	34.03	0.465	110
8	17.0	33.41	0.60	96	8	16.82	34.00	0.645	110
10	17.0	33.46	0.55	89	10	17.04	33.92	0.540	110
12	18.5	33.67	0.23	107	12	17.91	34.08	0.434	130
14	20.5	34.02	0.56	137	14	20.00	34.33	0.568	150
15	20.0	33.98	0.56	136	15	20.06	34.25	0.585	150
16	20.5	34.18	0.42	147	16	20.38	34.42	0.494	170
17	21.0	34.94	0.38	192	17	20.91	35.12	0.620	210
19	21.0	35.10	0.34	224	19	21.00	35.25	0.525	220
20	21.0	35.71	0.36	349	20	20.94	35.89	0.599	250
21	21.0	36.32	0.37		21	20.94	36.40	0.646	280
21.5	21.0	36.65	0.33	316	21.5	20.79	36.90	0.692	310
22	19.0	33.79	0.45	123	22	18.09	34.15	0.501	140
25	18.5	33.58	0.66	108	25	18.19	34.00	0.689	130
26	19.0	33.67	0.74	107	26	18.77	34.10	0.626	130
28	20.0	33.84	0.60	113	28	19.31	34.30	0.559	150
29	20.0	33.88	0.78	122	29	19.47	34.32	0.741	140
30	20.0	34.02	0.58	318	30	19.64	34.47	0.692	150

Tabla 3.- Promedio de las variables fisicoquímicas para finales de Mayo del 2004.

Los significados de las abreviaciones se indican en la Tabla 1.

D5 Laboratorio					D5 Data Flow II				
EST	T (°C)	SAL	Chl-a	COD	EST	T (°C)	SAL	Chl-a	MOCD
1	13.50		1.52	93	1	13.70	33.44	0.943	110
14	18.00		2.72	148	14	17.70	34.12	1.666	150
16	19.00		2.71	152	16	18.30	34.20	1.340	150
17	20.00		2.08	181	17	19.40	34.70	1.509	170
19	20.50		1.17	232	19	19.80	35.30	0.826	200
20	22.00		0.38	292	20	20.50	36.07	0.596	240
21			0.19	409	21	20.60	37.96	0.661	320
22			3.02	145	22	17.00	33.74	1.316	130
25			2.36	138	25	17.70	33.94	1.361	140
26			1.77	154	26	17.90	33.95	1.000	145
28			1.79	135	28	17.90	33.78	1.083	140
29			1.11	143	29	18.20	33.95	1.022	150
30			1.62	139	30	18.60	33.84	1.032	150
D6 Laboratorio					D6 Data Flow II				
EST	T (°C)	SAL	Chl-a	COD	EST	T (°C)	SAL	Chl-a	MOCD
1	13.50		3.16	71	1	14.10	33.53	1.290	100
2	14.00		2.06	70	2	14.50	33.68	0.909	100
3	15.00		2.40	77	3	14.60	33.70	1.054	100
6	16.00		1.79	76	6	15.80	33.73	0.952	110
8	17.00		1.96	77	8	16.30	33.83	1.157	120
10	17.50		2.38	93	10	16.90	33.96	1.270	130
12	18.00		2.42	113	12	17.50	34.16	1.215	150
14	18.00		1.80	116	14	17.40	34.12	0.996	150
16	18.00		1.62	146	16	18.10	34.31	0.898	170
17	19.00		0.99	188	17	18.30	34.59	0.849	180
19	20.00		1.10	196	19	19.20	34.93	0.805	190
20	20.00		0.80	232	20	19.50	35.31	0.707	210
21	20.00		0.51	261	21	19.70	36.20	0.630	250
22	17.00		1.68	103	22	17.40	33.92	1.012	140
25	18.00		1.57	126	25	17.70	34.08	0.861	150
26	18.00		1.57	127	26	18.00	34.14	0.828	150
27	18.00		1.32	125	27	18.00	34.16	0.785	150
28	18.50		1.23	124	28	18.60	34.11	0.680	150
29	19.00		1.07	131	29	18.70	34.10	0.623	150
30	19.50		0.79	149	30	18.60	34.10	0.530	150

Tabla 4.- Anova de las regresiones. Se muestra el número de datos (N), la F calculada ($F_{(1,N-2)}$) y la F_c crítica ($F_{\alpha(1),1,N-2}$) con un α de una cola de 0.05.

COD y MOCD	Clorofila "a"	Salinidad	Salinidad-COD
Sep-03	Sep-03	2003	May-04
N = 26 $F_{(1,24)} = 79.844$ $F_{0.05(1),1,24} = 4.26$	N = 38 $F_{(1,36)} = 10.898$ $F_{0.05(1),1,36} = 4.12$	N = 83 $F_{(1,81)} = 1408.7$ $F_{0.05(1),1,81} = 3.96$	N = 33 $F_{(1,31)} = 339.41$ $F_{0.05(1),1,31} = 4.17$
Oct-03	Oct-03	Temperatura	Salinidad-MOCD
N = 26 $F_{(1,24)} = 396.5$ $F_{0.05(1),1,24} = 4.26$	N = 43 $F_{(1,41)} = 37.539$ $F_{0.05(1),1,41} = 4.08$	2003 y 2004	May-04
May-04	May-04	N = 109 $F_{(1,107)} = 4026.2$ $F_{0.05(1),1,107} = 3.94$	N = 33 $F_{(1,31)} = 569.55$ $F_{0.05(1),1,31} = 4.17$
N = 33 $F_{(1,31)} = 570.48$ $F_{0.05(1),1,31} = 4.17$	N = 33 $F_{(1,31)} = 90.546$ $F_{0.05(1),1,31} = 4.17$		

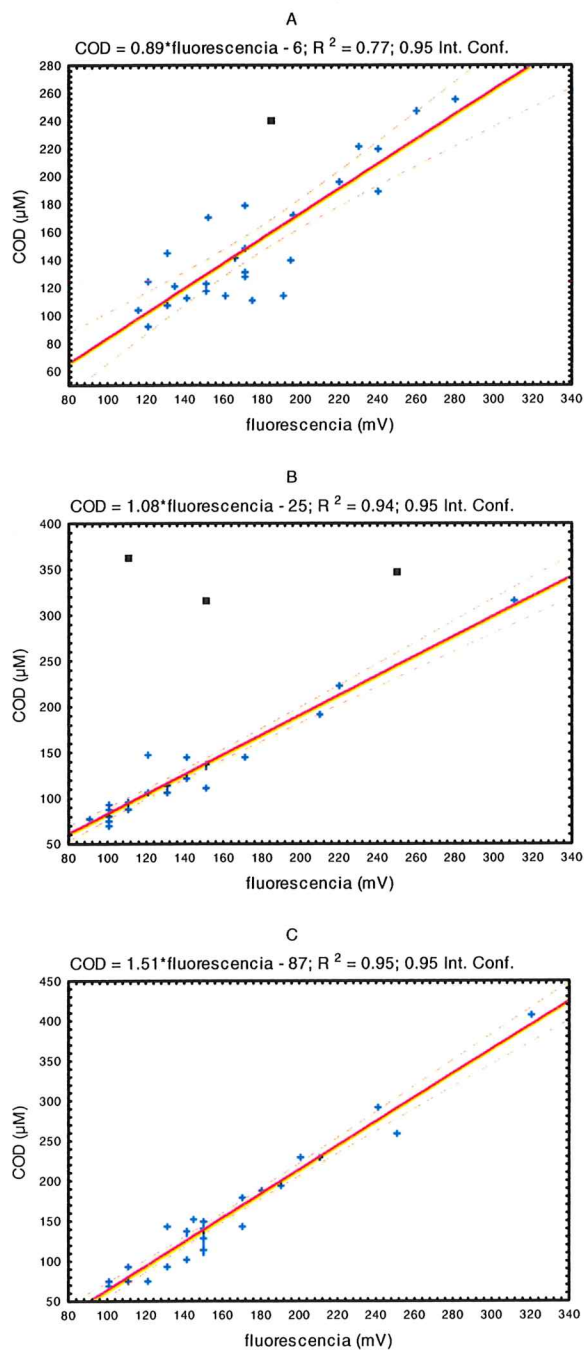


Figura 4.- Relación entre la fluorescencia medida con el Data Flow II y el COD. (A) Sep-03, (B) Oct-03 y (C) May-04. La línea continua representa la regresión y las líneas segmentadas el intervalo de confianza, los cuadros negros no se incluyen en la regresión.

Clorofila "a"

Los intervalos de las concentraciones de clorofila "a" medida en el laboratorio para Sep-03, Oct-03 y May-04 fueron 0.29 - 1.44 µg/l, 0.21 - 1.08 µg/l y 0.19 - 3.16 µg/l respectivamente. Los valores de la fluorescencia *in situ* (reportada en voltios) presentaron intervalos en Sep-03, Oct-03 y May-04 de 0.411 - 0.823 V, 0.308 - 0.868 V y 0.53 - 1.666 V respectivamente (Tablas 1, 2 y 3).

Las regresiones para ambas campañas (2003 y 2004) fueron significativas (Tabla 4). Para Sep-03 y Oct-03 la relación entre la fluorescencia del Data Flow II y las concentraciones del laboratorio tuvo un bajo ajuste ($R^2 = 0.23$ y 0.48 respectivamente) ya que, entre otras cosas, las concentraciones de clorofila "a" fueron relativamente bajas y presentaron un intervalo de valores reducido en ese período (ver discusiones); para May-04 las concentraciones en general fueron mayores y el intervalo de las mismas fue más amplio por lo que los datos se ajustaron de manera más confiable a una recta ($R^2 = 0.74$). Las pendientes para Sep-03, Oct-03 y May-03 fueron 1.22, 1.36 y 2.31, con una ordenada al origen de -0.06, -0.24 y -0.61 respectivamente (Fig. 5).

La curva de calibración realizada en laboratorio con el fluorómetro del Data Flow II presentó la máxima señal del sensor (5 V) para el estándar de 22 µg/l; la relación lineal entre la concentración del estándar y la señal cambió a partir de los 3 V, para una concentración cercana a los 3 µg/l del estándar (Tabla 5 y Fig. 6).

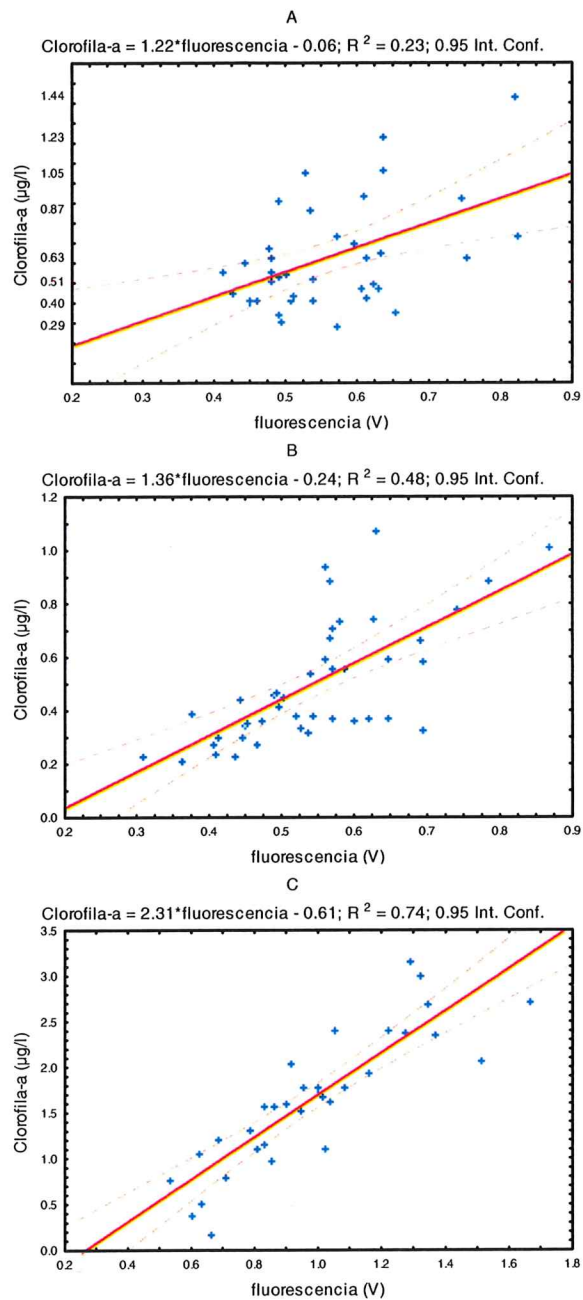


Figura 5.- Relación entre la fluorescencia medida con el Data Flow II y la concentración de clorofila "a" medida en laboratorio. (A) Sep-03, (B) Oct-03 y (C) May-04. La línea continua representa la regresión lineal y las líneas segmentadas el intervalo de confianza.

Tabla 5.- Curva de calibración en el fluorómetro para clorofilas del sistema multiparámetros Data Flow II.

Acetona 90%	0.16
0.3 µg/l	0.43
0.6 µg/l	0.72
1.2 µg/l	1.38
2.5 µg/l	2.43
5 µg/l	3.28
11 µg/l	3.72
22 µg/l	5
45 µg/l	5

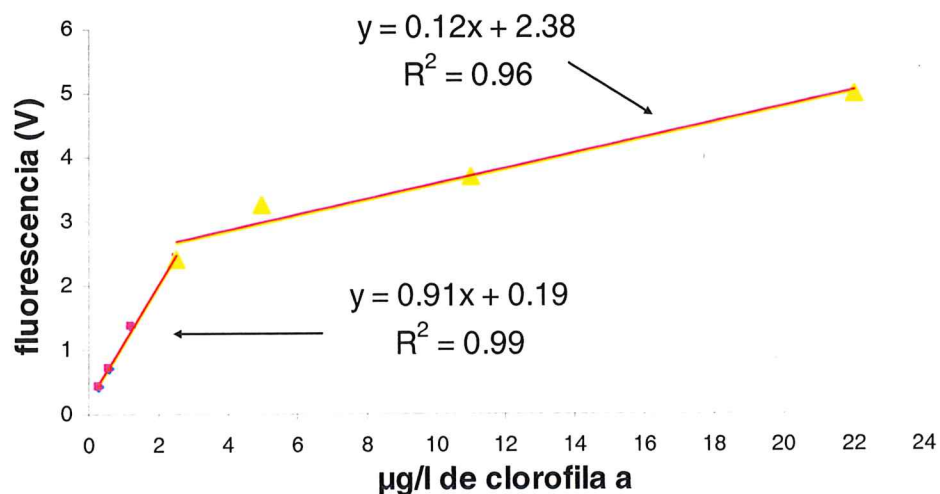


Figura 6.- Curva de calibración en el fluorómetro de clorofilas del Data Flow II. Se incluye la ecuación lineal con el ajuste para los datos con lecturas < 3 V y la ecuación lineal con el ajuste para los datos con lecturas > 3 V.

Salinidad

Los intervalos de salinidad (S) medidos en el laboratorio para Sep-03 y Oct-03 fueron 33.23 - 35.34 y 33.14 - 36.65 respectivamente. No se obtuvieron datos de S en laboratorio para May-04 por problemas técnicos con el salinómetro AUTOSAL Guildline. Las salinidades del Data Flow II para Sep-03, Oct-03 y May-04 tuvieron un intervalo 33.96 - 35.80, 33.81 - 36.97 y 33.44 - 37.96 respectivamente (Tabla 1, 2 y 3). Las salinidades determinadas con el Data Flow II fueron más altas que las determinadas con el salinómetro de laboratorio para todas las muestras de 2003, la diferencia entre estos valores tuvo una media de 0.6 (intervalo de 0.08 - 0.96). Para corregir estas diferencias se solicitó al proveedor del Data Flow II ajustar el algoritmo para calcular la salinidad a partir de los datos de conductividad antes de realizarse la campaña del 2004.

La relación lineal entre la S medida en el laboratorio y la del Data Flow II fue significativa (Tabla 4) para la campaña 2003 y tuvo una pendiente de 1.11, una ordenada al origen de -4.24 y una R^2 0.94 (Fig. 7).

Temperatura

Para Sep-03, Oct-03 y May-04 los intervalos del termómetro de mercurio fueron 15 - 23 °C, 15 - 22 °C y 13.5 - 22 °C respectivamente, y los del termómetro del Data Flow II 14.9 - 22 °C, 15.2 - 21.4 °C y 13.7 - 20.5 °C respectivamente (Tabla 1, 2 y 3).

La relación general para todos los datos de ambas campañas (2003 y 2004) fue significativa (Tabla 4) y tuvo una pendiente de 1.07, una ordenada al origen de -1 y una R^2 0.97 (Fig. 8).

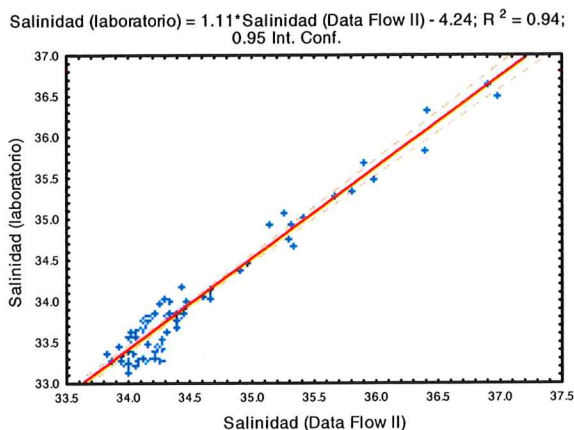


Figura 7.- Relación entre la salinidad medida del Data Flow II y la salinidad medida en el laboratorio. Campaña 2003 (Sep-03 y Oct-03). La línea continua representa la regresión lineal y las líneas segmentadas el intervalo de confianza.

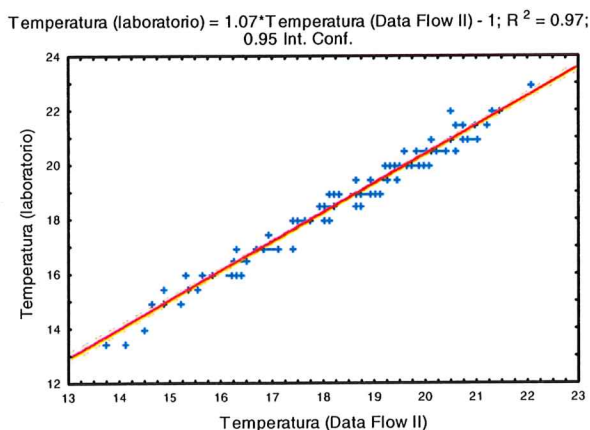


Figura 8.- Relación entre la temperatura medida del Data Flow II y la temperatura medida con termómetro (de mercurio) para todos los datos de ambas Campañas (2003 y 2004). La línea continua representa la regresión lineal y las líneas segmentadas el intervalo de confianza.

5. DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten, en base al objetivo, los percances y resultados observados durante ambas campañas.

Un problema común durante la toma de muestras fue la entrada de burbujas de aire hacia el sistema, esto alteró principalmente la respuesta del oxímetro y del fluorómetro de MOCD, y en algunas ocasiones el sensor de salinidad de manera intermitente. El ruido causado por las burbujas en el fluorómetro de MOCD (ver figura 9 donde se muestra el comportamiento con y sin burbujas) no permitió obtener resultados confiables de MOCD en 27 estaciones durante la campaña del 2003 (ver Tabla 1 y 2).

Para eliminar el ruido en los datos generado por burbujas, o por algún otro tipo de “basura” introducida al sistema como los detritos de pastos, primero se observaron y se filtraron los datos de salinidad. Esta variable presenta una tendencia monotonica (i.e. sin ruido natural) a aumentar hacia las partes internas de los brazos de Bahía San Quintín, por lo que los datos anómalos son fáciles de ubicar. Después de eliminar las líneas del archivo de datos con datos anómalos de salinidad, se eliminaron las líneas con datos anómalos del fluorómetro de MOCD (Fig. 9).

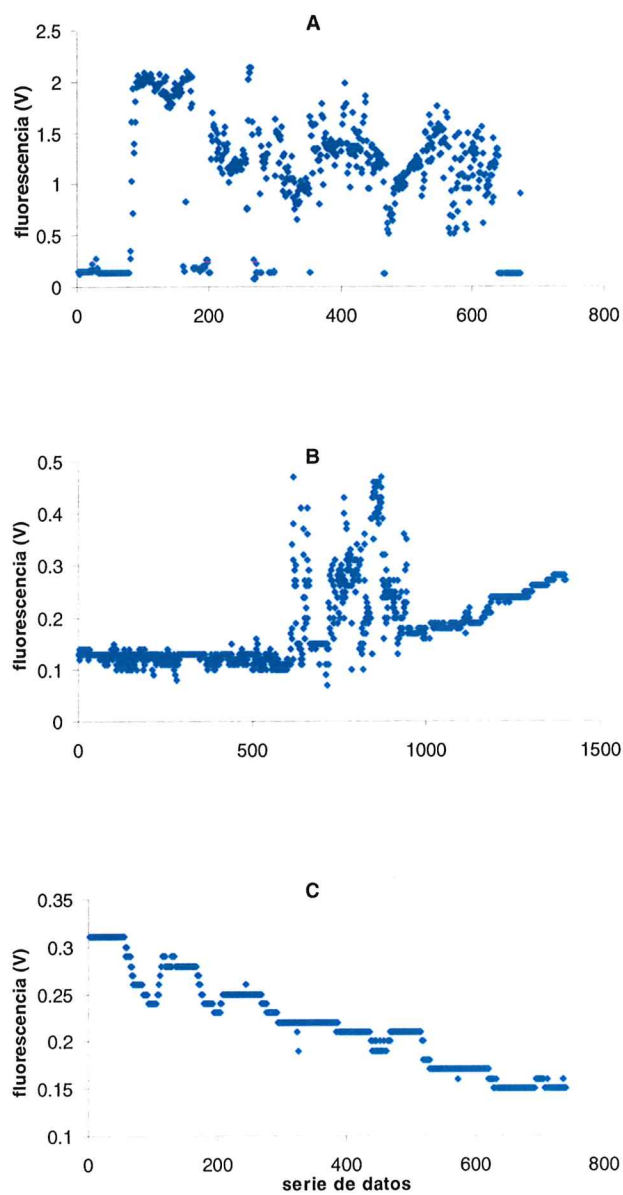


Figura 9.- Comparación entre datos de fluorescencia (V) de MOCD cuando (A) las burbujas estuvieron presentes, (B) cuando las burbujas entraron en una parte del recorrido, y (C) cuando no hubo problemas de burbujas.

COD y MOCD

El COD en Bahía San Quintín presentó una buena relación con la MOCD para ambas campañas (2003 y 2004). Las pendientes para Sep-03 y Oct-03 (0.89 y 1.08 respectivamente) mostraron poca diferencia (Fig. 4) en comparación con May-04 donde la pendiente (1.51) subió un 50% con respecto a Sep-03 y Oct-03. El intervalo de fluorescencia se mantuvo igual para las dos campañas, pero el intervalo de COD subió en May-04. Para el análisis de regresión se excluyeron uno y tres datos respectivamente en Sep-03 (estación 16 del D2) y en Oct-03 (estaciones 6, 20 y 30 del D4), mismos que representaron valores extremos, relativamente altos de COD y que se distanciaban mucho de la tendencia general de la mayoría de los datos (Fig. 4).

Según Ferrari (2000) la magnitud de la fluorescencia para zonas con ligeros aportes de agua dulce es mucho menor que en zonas costeras con aportes de agua dulce rica en MOCD de origen terrígeno. Aunque la magnitud y el intervalo de valores de la fluorescencia (0.10 a 0.35 V) de la MOCD en San Quintín fue baja, su relación con el COD fue bastante clara. El hecho que el intervalo de COD en San Quintín sea relativamente amplio, normalmente de 50 a 350 μM , posiblemente está permitiendo que el corto intervalo de emisión tenga una buena correlación con el COD. Amon *et al.* (2003) han encontrado baja correlación entre la fluorescencia *in situ* y la concentración de COD para intervalos estrechos de COD oceánico superficial (de 50 a 85 μM).

Blough y Del Vecchio (2002) comentan que una significativa fracción del COD no está asociada con la MOCD. A pesar de esto, algunos autores como Vodacek *et al.* (1995; 1997), Klinkhammer *et al.* (2000) y Amon *et al.* (2003), observaron buenas relaciones entre estas variables en algunas zonas costeras. Estas relaciones parecen surgir principalmente de la mezcla pseudo-conservativa del COD y la MOCD dentro de estas regiones, y no por una covariación en sus tasas de producción y consumo (Mantoura y Woodward, 1983). Un comportamiento pseudo-conservativo tanto del COD como de la MOCD aparentemente ocurre en Bahía San Quintín como se puede inferir mediante el análisis de sus diagramas de mezcla (Fig. 10). Estos diagramas revelan una tendencia de la distribución del COD y la MOCD de aumentar linealmente conforme aumenta la salinidad hacia las partes internas de la laguna.

La MOCD representa la fracción de la MOD que absorbe luz visible y UV; solo una fracción de esta MOCD es la que presenta fluorescencia. La proporción de la MOCD fluorescente dentro del reservorio de COD puede ser variable en cada lugar (Blough y Del Vecchio, 2002). Ferrari (2000) concluye que relaciones entre COD y MOCD de un lugar específico no pueden ser usadas para otros lugares, ni para diferentes estaciones del año. Los cambios en las proporciones entre MOCD y COD a través del ciclo anual (i.e. los cambios en las pendientes encontradas en Bahía San Quintín para ambas campañas, 2003 y 2004) reflejan un cambio en la calidad de la materia orgánica disuelta. Ya que la pendiente refleja una correlación entre la MOCD y el COD, un incremento en la pendiente

indicaría ya sea una disminución en la MOCD o un incremento en el COD. El aumento en la pendiente durante 2004 sugiere entonces que la fracción de MOCD contenida en el reservorio de COD fue menor en dicho periodo. Ya que el material fluorescente consiste típicamente de componentes de las sustancias húmicas (McKnight et al., 2001), es decir, material refractario, los resultados sugieren entonces que hacia finales de primavera de 2004 hubo un aumento en la fracción de material orgánico lábil en comparación con finales de verano de 2003. Esta observación sería consistente con lo reportado por Rodriguez Cardoso (2004) quien, interpretando las razones C:N en material orgánico disuelto, concluye que hacia finales de primavera de 2002 hubo mayor concentración de COD lábil que durante finales de verano de 2003 en Bahía San Quintín. Aunque existen condiciones en las cuales la MOCD es también consumida fotoquímicamente, alterando así la relación entre la MOCD y el COD (Blough y Del Vecchio, 2002), es difícil especular por el momento cual papel juegan estas reacciones fotoquímicas en los resultados del presente estudio.

Una de las causas de que el intervalo de emisión del fluorómetro del Data Flow II fuera tan bajo (< 0.5), es la sensibilidad de fábrica (WETlabs inc.), la cual es corta para la emisión de fluorescencia de la MOCD en Bahía San Quintín. Es recomendable subir la sensibilidad con el proveedor del fluorómetro para poder obtener un mejor intervalo.

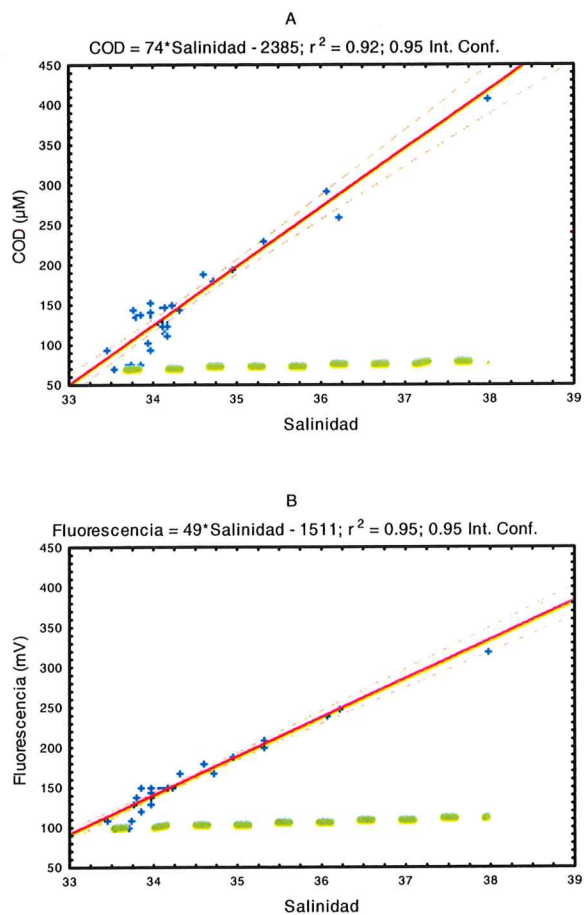


Figura 10.- (A) Salinidad vs COD y (B) Salinidad vs fluorescencia (MOCD) para May-04. La línea continua representa la regresión lineal, las líneas segmentadas rojas el intervalo de confianza y la línea segmentada verde la línea teórica de mezcla conservativa.

Clorofila “a”

En el presente estudio, para Sep-03 y Oct-03 los máximos de clorofila “a” fueron 1.4 y 1.0 $\mu\text{g/l}$ respectivamente, mientras que para May-04 fue 3.16 $\mu\text{g/l}$ (Fig. 5). Millan-Núñez *et al.* (1982) reportan que durante el verano de 1979 las concentraciones de clorofila-a para Bahía San Quintín tuvieron un intervalo 0.5 - 37.9 $\mu\text{g/l}$ en la zona que conecta la boca con el océano y 0.5 - 18.7 $\mu\text{g/l}$ dentro de la laguna. Para Agosto de 1995 Camacho-Ibar *et al.* (2003) reportan un intervalo 1.1 - 21 $\mu\text{g/l}$ para la zona oceánica y una media de 2.6 $\mu\text{g/l}$ para toda la bahía. Además de que las concentraciones medidas en Sep-03 y Oct-03 son comparativamente bajas, el intervalo de concentraciones durante estos muestreos fue estrecho (1 $\mu\text{g/l}$).

Las bajas concentraciones y su estrecho intervalo pueden ser algunas de las causas de las bajas correlaciones entre la fluorescencia *in situ* y la concentración medida en laboratorio para Sep-03 y Oct-03 (R^2 de 0.23 y 0.48 respectivamente). Sin embargo, aunado a esto, existen otros factores que pueden causar bajas correlaciones entre estas variables. Lorenzen (1966) propone que las concentraciones de la clorofila “a” determinadas *in situ* con un fluorómetro podrían ser subestimadas o sobrestimadas por un factor de 2 cuando no se conocen bien todos los factores que afectan la fluorescencia. La incertidumbre (imprecisión e inexactitud) de la determinación de la concentración de clorofila “a” en base a la fluorescencia *in situ* se debe a que la intensidad de la fluorescencia no es función solamente de la concentración de clorofila “a”,

sino también de las propiedades foto-fisiológicas del fitoplancton incluyendo el tamaño y la forma, la pigmentación, la composición taxonómica, la foto-adaptación y el estatus fisiológico, además de las características ópticas del instrumento de medición (Ostrowska et al. 2000₁). Por ejemplo, Cullen *et al.* (1988) reportan que una sobresaturación de luz puede causar una inmediata depresión, en una escala de segundos, en la fluorescencia.

Aunque para épocas con concentraciones bajas como Sep-03 y Oct-03 la correlación con la fluorescencia *in situ* es baja, la precisión del sensor de clorofilas del Data Flow II es suficientemente alta (< 0.05 V) para que aún en concentraciones bajas se identifiquen tendencias en la distribución superficial de clorofilas en la bahía (Fig. 11).

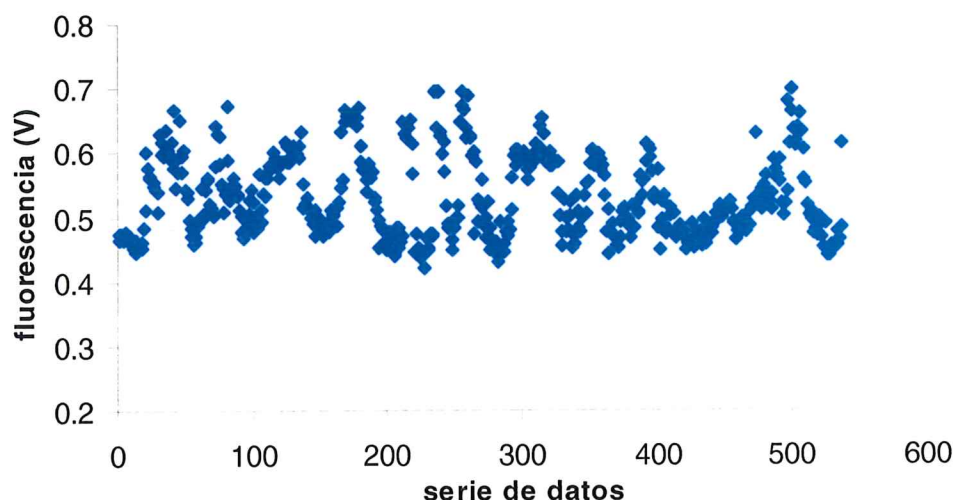


Figura 11.- Comportamiento del fluorómetro para clorofilas del Data Flow II en Sep-03 durante un intervalo corto de fluorescencia.

Ostrowska *et al.* (2000₁) indican que para la determinación de concentraciones de clorofila “a” en base a la fluorescencia *in situ*, es necesario considerar su relación incluyendo tanto la fluorescencia inducida naturalmente como la inducida artificialmente (Ostrowska, 1990; Shavykin, 1990; Kolber y Falkowski, 1993), por lo que modificaciones en el método estadístico de correlación en base a estos factores han proporcionado una atractiva mejoría en la exactitud de la determinación de clorofila-a (Ostrowska *et al.*, 2000₂).

Por otro lado, Pawlowicz y Lee (2002) observaron claras diferencias (factor de 4 a 5) entre los fluorómetros Wetstar comprados y calibrados para el 2000-2001 y los comprados y calibrados para el 2002. En este trabajo, el fluorómetro del Data Flow II (Wetstar WS3S-894P) presentó, bajo condiciones de laboratorio, una marcada diferencia entre el intervalo de operación reportado en el manual (75 µg/l) y el intervalo (22 µg/l) de la curva de calibración (Fig. 6). Por lo tanto, es necesaria una íter-calibración de laboratorios para conocer la precisión de los datos; Van Heukelem *et al.* (2002) reportan una íter-calibración de laboratorios con una diferencia promedio entre laboratorios del 11 %.

Salinidad

El conductímetro del Data Flow II no mostró problemas con la precisión establecida en el manual de operaciones ($\pm 2\%$ de la lectura), pero la exactitud tuvo que ser ajustada por el proveedor.

Temperatura

Las diferencias observadas entre el termómetro de mercurio y el sensor de temperatura del Data Flow II ($\leq 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) son debidas a la precisión ($\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Mapas

Una vez realizada la calibración, el objetivo del sistema Data Flow II es poder generar mapas de la distribución de las concentraciones de COD y Clorofila "a", a partir de la medición *in situ* de la fluorescencia. Este objetivo se fundamenta en la hipótesis de encontrar una relación empírica significativa, entre las mediciones con los sensores de fluorescencia de MOCD y de clorofilas del sistema Data Flow II con los resultados de mediciones con muestras puntuales. Como ejemplo de lo anterior, las figuras 12 y 13, muestran una malla de distribución de Clorofila "a" y una de COD obtenidas a partir de las ecuaciones de la campaña 2004.

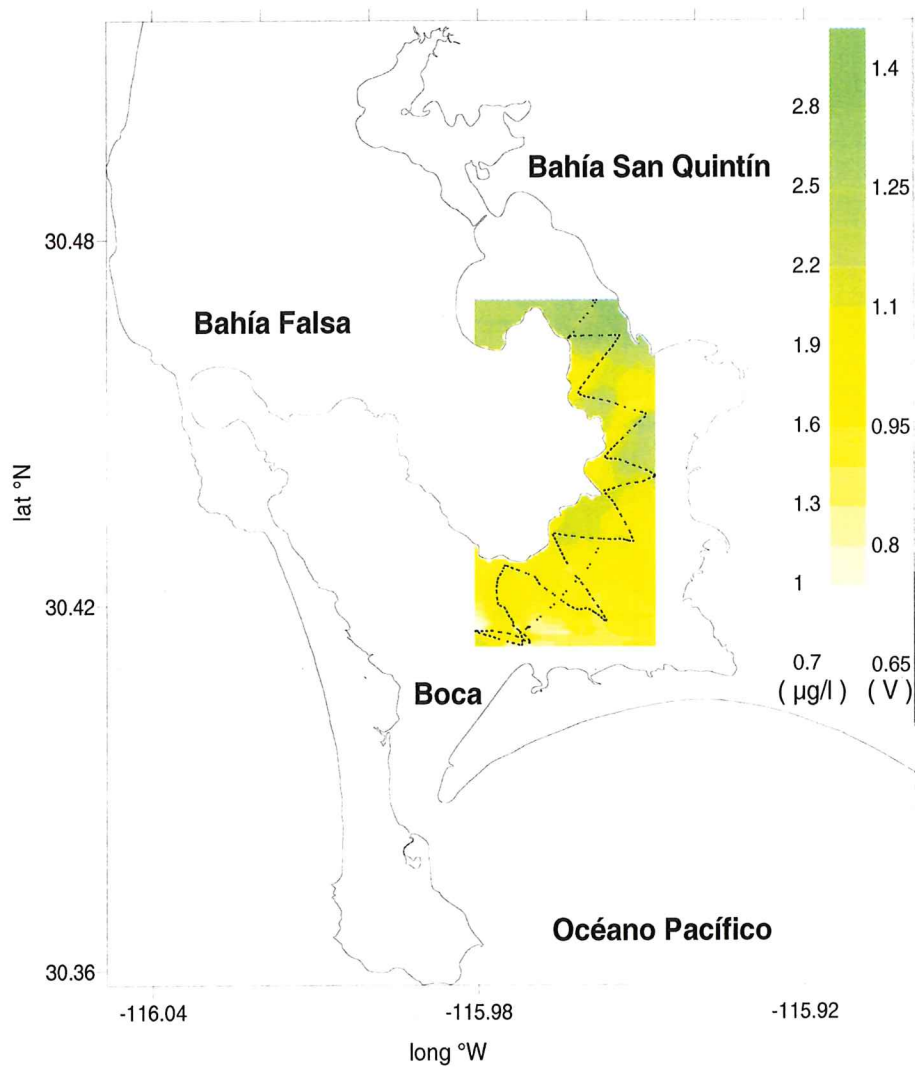


Figura 12.- Mapa de Bahía San Quintín mostrando la distribución de clorofila "a" (campaña 2004). La escala contiene los voltios (derecha) y las concentraciones ($\mu\text{g/l}$) correspondientes a la relación del 2004 (izquierda). Los puntos negros representan el recorrido de la embarcación.

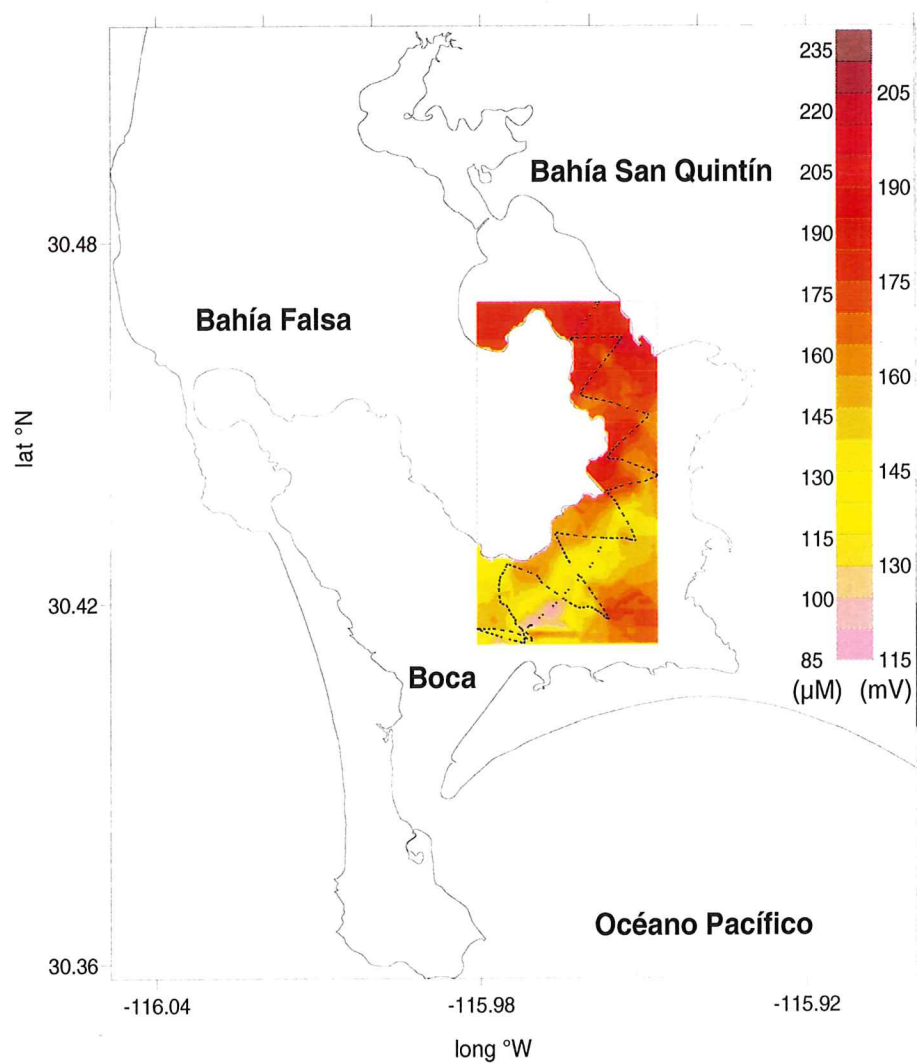


Figura 13.- Mapa de Bahía San Quintín mostrando la distribución de COD (campana 2004). La escala contiene los milivoltios (derecha) y las concentraciones (μM) correspondientes a la relación del 2004 (izquierda). Los puntos negros representan el recorrido de la embarcación.

6. CONCLUSIÓN

- 1) La relación entre el COD y la MOCD fue altamente significativa y con un buen ajuste ($R^2 > 0.93$) para ambas campañas en Bahía San Quintín, por lo que se concluye que la concentración de COD puede ser calculada con un alto grado de certidumbre a partir de la fluorescencia *in situ* de la MOCD medida con el sistema Data Flow II. Sin embargo, se recomienda identificar los cambios estacionales en la relación entre el COD y la MOCD ya que los cambios en las pendientes de dicha relación observados en este estudio, indican posibles variaciones estacionales en la calidad de la materia orgánica disuelta.
- 2) Las relaciones entre la fluorescencia *in situ* y la concentración de clorofila “a” encontradas para finales de verano del 2003 fueron significativas pero con un mal ajuste ($R^2 < 0.5$), en comparación, la relación observada para finales de primavera del 2004 fue mucho más significativa y mostró un mejor ajuste ($R^2 = 0.75$). Por lo anterior, se propone el uso de la ecuación de May-04 para estimar la concentración de clorofila “a” a partir de la fluorescencia *in situ* del sistema Data Flow II.
- 3) El cálculo de las concentraciones de clorofila “a” a partir de las mediciones de fluorescencia *in situ* puede tener un alto grado de incertidumbre como en el caso de la campaña 2003. Sin embargo, las

distribuciones de los valores de fluorescencia generados con el sistema Data Flow II, indican tendencias claras con poca variación (< 0.05 V) entre lectura y lectura. Esta estabilidad del sensor permite registrar con precisión las variaciones en las concentraciones de clorofilas que se presentan en Bahía San Quintín, aún en condiciones de bajas concentraciones y bajos intervalos de concentración de clorofila "a".

7. RECOMENDACIONES

- 1) El intervalo de emisión de fluorescencia de la MOCD fue bajo por lo que se recomienda incrementar la sensibilidad del fluorómetro del Data Flow II con el proveedor.
- 2) Hacer una matriz de excitación-emisión para identificar el tipo de fluoróforo al que está respondiendo el sensor de la MOCD en Bahía San Quintín.
- 3) Es necesaria una intercalibración con otros fluorómetros *in situ* y con otros laboratorios para conocer mejor la exactitud y precisión del Data Flow II, así como del fluorómetro y la técnica de análisis de clorofila "a" del laboratorio.
- 4) Para entender mejor la relación entre la fluorescencia *in situ* y la concentración de clorofila "a" en Bahía San Quintín, se recomiendan estudios sobre la composición de especies en las poblaciones de fitoplancton y su efecto en la fluorescencia.

- 5) Como la fluorescencia depende de la calidad del material fluorescente, es necesaria una calibración antes de usarse en otras zonas.

8. BIBLIOGRAFIA

- Amon, R. M. W., Budéus, G. y Meon, B. (2003). Dissolved organic carbon distribution and origin in the Nordic Seas: Exchanges with the Arctic Ocean and the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* 108(C7).
- Arrigo, K. R. y Brown, C. W. (1996). Impact of chromophoric dissolved organic matter on UV inhibition of primary productivity in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 140: 207-216.
- Azam, F. (1998). Microbial control of oceanic carbon flux: the plot thickens. *Science* 280: 694-696.
- Bidigare, R. R., Ondrusek, M. y Brooks, J. M. (1993). Influences of the Orinoco River outflow on distributions of algal pigments in the Caribbean Sea. *J. Geophys. Res.* 98.
- Blough, N. V. y Del Vecchio, R. (2002). Chromophoric DOM in the coastal environment. En: *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Elsevier Science (EUA), pp. 509-546.
- Blough, N. V. y Green, S. A. (1995). Spectroscopic characterization and remote sensing of nonliving organic matter. In: "The role of nonliving organic matter in the Earth's carbon cycle" (R. G. Zepp and C. Sonntag, Eds.), pp. 23-45. Wiley, Chichester.

- Camacho-Ibar, V. F., Carriquiry, J. D. y Smith, S.V. (2003). Non-conservative P and N fluxes and net ecosystem production in San Quintín Bay, México. *Estuaries* 26(5): 1220-1237.
- Charpy-Roubaud, C. y Sournia, A. (1990). The comparative estimation of phytoplanktonic, microphytobenthic, and macrophytobenthic primary production in the oceans. *Mar. Microb. Food Webs* 4: 31-57.
- Coble, P. G., Mopper, K. y Schultz, C. S. (1993). Fluorescence contouring of DOC Intercalibration Experiment samples: A comparison of techniques. *Mar. Chem.* 41: 173-178.
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater rising excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51: 325-346.
- Cullen, J. J., Yentsch, C. M., Cucci, T. L. y MacIntyre. H. L. (1988). Autofluorescence and other optical properties as tools in biological oceanography. En: *Ocean Optics VIII, Proc. SPIE*: 149-156.
- De la Lanza-Espino, G. y Cáceres-Martínez, C. (1994). *Lagunas costeras y el litoral mexicano*. Universidad Autónoma de Baja California Sur.
- Ducklow, H. W. (2002). Foreword. En: *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Elsevier Science (EUA).
- Ducklow, H. W. (2000). Bacterial production and biomass in the oceans. In: Kirchman, D.L., (Ed.), *Microbial Ecology of the Ocean*. John Wiley, New York, pp. 85-119.

- EPA (1997). Method 445.0: In Vitro Determination of Chlorophyll *a* and Pheophytin *a* in Marine and Freshwater Algae by Fluorescence. U. S. Environmental Protection Agency.
- Ferrari G. M. (2000). The relationship between chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the European Atlantic coastal area and in the West Mediterranean Sea (Gulf of Lions). *Mar. Chem.* 70: 339-357.
- Findlay, S., Sinsabaugh, R. L., Fischer, D. T. y Franchini, P. (1998). Sources of dissolved organic carbon supporting planktonic bacterial production in the tidal freshwater Hudson River. *Ecosystems* 1: 227-239.
- Guo, L., Santsci, P. H. y Bianchi, T. S. (1999). Dissolved organic matter in estuaries of Gulf of Mexico. En: Bianchi, S., Pennock J.R., Twilley, R.R., (Eds.), *Biogeochemistry of Gulf of Mexico Estuaries*. John Wiley, New York, pp. 269-299.
- Ibarra-Obando, S. E., Camacho-Ibar, V. F., Carriquiry, J. D. y Smith, S. V. (2001). Upwelling and lagoonal ecosystems of the dry Pacific coast of Baja California, p. 315-329. In U. Seeliger and B. Kjerfve (eds.), *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*. Springer-Verlag, Germany.
- Jeffrey, S. W., Mantoura, R. F. C. y Wright, S. W. (1997). *Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods*. UNESCO publishing. pp. 661.

- Jeffrey, S. W. y Hallegraeff, G. M. (1990). Phytoplankton ecology of Australian waters. En: Clayton, M. N. and King, R. J. (eds), Biology of marine plants. Longman Cheshire, Melbourne, pp. 310-348.
- Kideys, A. E. (2002). Fall and rise of the Black Sea ecosystem. SCIENCE 297: 1482-1484.
- Klinkhamer, G. P., McManus, J., Colbert, D. y Rudnick, M. D. (2000). Behavior of terrestrial dissolved organic matter at the continent-ocean boundary from high-resolution distributions. Geochim. Cosmochim. Acta 64: 2765-2774.
- Knoppers, B. (1994). Aquatic primary production in coastal lagoons. In: Coastal lagoon processes. Elsevier Oceanography Series, 60.
- Kolber, Z. y Falkowski, P. G. (1993). Use of active fluorescence to estimate phytoplankton photosynthesis *in situ*. Limnol. Oceanogr. 38(8): 1646-1665.
- Lara-Lara, J. R., Alvarez-Borrego, S. y Small, L. F. (1980). Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon. Estuarine, Coastal and Shelf Science 11: 613-637.
- Lasker, R. (1975). Field criteria for survival of anchovy larvae: the relation between inshore chlorophyll maximum layers and successful first feeding. Fish. Bull. U.S. 73: 453-462.
- Lorenzen, C. J. (1966). A method for the continuous measurement of *in vivo* chlorophyll concentrations. Deep-Sea Res. 13: 223-227.

- Mantoura, R. F. C. y Woodward, E. M. S. (1983). Conservative behavior of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: Chemical and geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 1293-1309.
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T. y Andersen, D. T. (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46: 38-48.
- Millán-Núñez, R., Álvarez-Borrego, S. y Nelson, M. D. (1982). Effects of physical phenomena on the distribution of nutrients and phytoplankton productivity in a coastal lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 15: 317-335.
- Nixon, S. W., Granger, S. L. y Nowicki, B. L. (1995). An assessment of the annual mass balance of carbon, nitrogen, and phosphorus in Narragansett Bay. *Biogeochemistry* 31: 15-61.
- NRC (National Research Council) (2000). *Clean Coastal Waters: Understanding and reducing the effects of nutrient pollution*. National Academy Press, Washington, D.C.
- Ostrowska, M. (1990). Fluorescence *in situ* method for the determination of chlorophyll a concentration in sea. *Oceanologia*, 29: 175-202.
- Ostrowska, M., Majchrowski R., Matorin, D. N. y Wozniak, B. (2000). Variability of the specific fluorescence of chlorophyll in the ocean. Part 1. Theory of classical *in situ* chlorophyll fluorometry. *Oceanologia*, 42(2): 203-219.

- Ostrowska, M., Matorin, D. N. y Ficek, D. (2000). Variability of the specific fluorescence of chlorophyll in the ocean. Part 2. Fluorometric method of chlorophyll a determination. *Oceanologia*, 42(2): 221-229.
- Pawlowicz, R. y Lee, R. (2002). The great Wetstar fluorometer mystery – why are they reading so high?. Department of Earth and Ocean Sciences, University of British Columbia.
- Rabalais, N. N., Turner, R. E., Wiseman, W. J. Jr. y Boesch, D. F. (1991). A brief summary of hypoxia on the northern Gulf of Mexico continental shelf: 1985-1988. In: *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, Tyson, R. V., and T. H. Pearson (eds.). Geological Society Special Publication No. 58, The Geological Society, London, 470pp.
- Rodríguez-Cardozo, L. (2004). Evaluación del nitrógeno orgánico disuelto en los balances de nitrógeno en Bahía San Quintín, B. C. Tesis de Licenciatura. U.A.B.C. México.
- Rosenberg, R., Elmgren, R., Fleischer, S., Jonsson, P., Persson, G. y Dahlin, H. (1990). Marine eutrophication case studies in Sweden. *Ambio* 19(3): 102-108.
- Shavykin, A. A. (1990). Description of direct methods and means of determining chlorophyll fields in seawater. Autopresentation AN SSSR, 18, Moskva, 38 pp., (in Russian).
- TURNER DESIGNS (2003). Application Notes: Colored Dissolved Organic Matter (CDOM).

http://www.turnerdesigns.com/t2/doc/appnotes/s_0022.html

- Van Heukelem, L., Thomas, C. S. y Glibert, P. M. (2002). Sources of variability in chlorophyll analysis by fluorometry and high performance liquid chromatography in a SIMBIOS inter-calibration exercise. NASA/TM-2002-02338-0.
- Vodacek, A., Blough, N. V., DeGrandpre, M. D., Peltzer, E. T. y Nelson, R. K. (1997). Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol. Oceanogr.* 42: 674-686.
- Vodacek, A., Hoge, F., Swift, R. N., Yungel, J. K., Peltzer, E. T. y Blough, N. V. (1995). The use of *in situ* and airborne fluorescence measurements to determine UV absorption coefficients and DOC concentrations in surface water. *Limnol. Oceanogr.* 40: 411-415.
- Williamson, C. E., Stemberger, R. S., Morris, D. P., Frost, T. M. y Paulsen, S. G. (1996). Ultraviolet radiation in North American lakes: Attenuation estimates from DOC measurements and implications for plankton communities. *Limnol. Oceanogr.* 41: 1024-1034.
- Zepp, R. G., Callaghan, T. V. y Erickson, D. J. (1998). Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles. *J. Photochem. Photobiol. B* 46: 69-82.