

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

**Evaluación del nitrógeno orgánico disuelto en los  
balances de nitrógeno en Bahía San Quintín, B. C..**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**O C E A N O L O G A**  
PRESENTA  
**Laura Rodríguez Cardozo**

**Ensenada, Baja California, Agosto 2004.**

EVALUACIÓN DEL NITROGENO ORGANICO DISUELTO  
EN LOS BALANCES DE NITRÓGENO  
EN BAHIA SAN QUINTIN, B. C..

TESIS  
QUE PRESENTA:

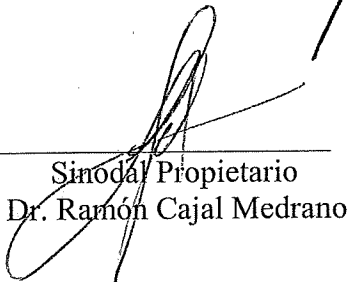
LAURA RODRIGUEZ CARDOZO

Aprobada por:



---

Presidente del Jurado  
Dr. Victor Eloylan Camacho Ibar



---

Sinodal Propietario  
Dr. Ramón Cajal Medrano



---

Sinodal Propietario  
M. C. Francisco Ley Lou

A mi madre y a mi padre,  
a Anahí y a Yamandú,  
a Diego.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Victor F. Camacho Ibar por todo su apoyo y comprensión, además de su excelente dirección.

A mis sinodales, el Dr. Ramón Cajal Medrano y el M. C. Francisco Ley Lou por las correcciones a este trabajo y por toda su confianza.

A CONACYT por al beca recibida por parte del proyecto “Respuestas físicas, geoquímicas y biológicas de Bahía San Quintín a los pulsos de agua de surgencias del mar adyacente”.

A todo el equipo San Quintín por su amistad y por todas las experiencias que pasamos juntos.

Y a todos mis amigos, que desde cerca o lejos, siempre estuvieron conmigo.

... Gracias!

**Evaluación del nitrógeno orgánico disuelto  
en los balances de nitrógeno en Bahía San Quintín, B. C..**

**RESUMEN**

Se calcularon los balances de nitrógeno inorgánico disuelto ( $NID = NH_4 + NO_3 + NO_2$ ) y de nitrógeno orgánico disuelto (NOD) en Bahía San Quintín mediante el modelo de LOICZ durante dos periodos de muestreo (junio del 2002 y septiembre-octubre del 2003). Para el análisis de NOD se implementó el método de digestión con persulfato que fue probado con diferentes estándares puros hasta obtener porcentajes de recuperación cercanos al 100%. Los balances de NID para ambos muestreos indican que Bahía San Quintín es un consumidor neto de nitrógeno inorgánico. El océano abastece a Bahía San Quintín con  $NO_3$ , particularmente durante periodos de mareas vivas, pero tan pronto entra a la bahía el agua rica en nitratos, los productores primarios que habitan cerca de la boca remueven de la columna de agua la mayoría de este constituyente. En los periodos en los que el  $NO_3$  es escaso (ej. septiembre-octubre del 2003) el  $NH_4$  predomina. Durante junio de 2002 los balances de  $NH_4$  fueron negativos en la mayoría de los casos y con una magnitud hasta de  $-0.6 \text{ mmol } NH_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , mientras que durante septiembre-octubre de 2003 la mayoría de los flujos fueron positivos y con un máximo de  $+0.6 \text{ mmol } NH_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Esto indica que probablemente la comunidad de productores primarios sostiene sus requerimientos de N con una contribución importante de nitrógeno reciclado (i.e.  $NH_4$ ) hacia finales de verano. Se observó una adición neta de NOD en el interior de Bahía San Quintín, y en ambos periodos el NOD contribuyó en mayor proporción que el NID al reservorio de nitrógeno total disuelto (NT). La razón C/N en el material orgánico disuelto sugiere que existen cambios estacionales importantes en la calidad de la materia orgánica disuelta en este sistema. En junio del 2002 se observaron en la zona oceánica valores C/N entre 2 y 6 lo que indica que el material orgánico disuelto es rico en N, por lo que es posible que la fuente de dicha materia orgánica disuelta sea el fitoplancton oceánico cuya razón C/N típica es de 6.6. Para el mismo periodo, hacia el interior del brazo ubicado al este de la bahía esta razón aumentó hasta 12-14, lo cual sugiere que la fuente principal de la materia orgánica disuelta en esta zona son los pastos marinos, cuya razón C/N típica es  $\sim 15$ . En septiembre-octubre del 2003 las razones C/N en el océano y en la boca de la bahía fueron en su mayoría mayores que 20 (con un máximo cercano a 70), lo cual indica que la materia orgánica disuelta en la zona marina es aparentemente "vieja" ya que su contenido de N es escaso. En otras palabras, las altas razones C/N indican que los aportes recientes de materia orgánica disuelta en el océano adyacente a la bahía son escasos durante septiembre-octubre posiblemente debido a la baja producción primaria fitoplanctónica asociada con los bajos aportes de nitrógeno nuevo (i.e.  $NO_3$ ).

## INDICE

1. Introducción.....	1
2. Objetivo.....	6
3. Hipótesis.....	6
4. Área de estudio.....	7
5. Metodología.....	10
5.1. Análisis químicos.....	10
5.2. Cálculos para el modelo de 4 cajas.....	11
5.3. Balance de agua.....	13
5.4. Balance de sal.....	14
5.5. Balance de constituyentes no conservativos (NID y NOD).....	15
6. Resultados.....	17
6.1. Balances de agua y de sal.....	17
6.2. constituyentes no conservativos.....	20
6.2.1. Balances de $\text{NO}_3$ .....	20
6.2.2. Balances de $\text{NH}_4$ .....	23
6.2.3. Balances de NID.....	25
6.2.4. Balances de NOD.....	28
6.2.5. Balances de NT.....	30
6.2.6. Balances de COD.....	33
6.2.7. Razón C/N en la materia orgánica disuelta.....	35

7. Discusión.....	37
7.1. Balances de agua y de sal.....	38
7.2. Distribución y balances de NO <sub>3</sub> .....	41
7.3. Distribución y balances de NH <sub>4</sub> .....	43
7.4. Balances de NID.....	45
7.5. Distribución y balances de NOD.....	45
7.6. Variaciones temporales de la composición del nitrógeno disuelto.....	47
8. Conclusiones y recomendaciones.....	49
9. Referencias.....	51

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Bahía San Quintín. Cajas A, B y C son los subsistemas en los cuales se realizaron los balances de masas.....8
- Figura 2. Curvas de recuperación para diferentes estándares..... 11
- Figura 3. División de Bahía San Quintín en 4 cajas.....12
- Figura 4. Distribución de la salinidad en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....17
- Figura 5. Diagrama de mezcla para  $\text{NO}_3$  ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....21
- Figura 6. Gráfica de los resultados de los balances de  $\text{NO}_3$  ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.....22
- Figura 7. Diagrama de mezcla para  $\text{NH}_4$  ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....23
- Figura 8. Gráfica de los resultados de los balances de  $\text{NH}_4$  ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.....25
- Figura 9. Diagrama de mezcla para NID ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....26

Figura 10. Gráfica de los resultados de los balances de NID ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.....	27
Figura 11. Diagrama de mezcla para NOD ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....	28
Figura 12. Gráfica de los resultados de los balances de NOD ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.....	30
Figura 13. Diagrama de mezcla para NT ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....	31
Figura 14. Gráfica de los resultados de los balances de NT ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.....	32
Figura 15. Diagrama de mezcla para COD ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....	33
Figura 16. Gráfica de los resultados de los balances de COD ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.....	35

Figura 17. Distribución de la razón COD/NOD en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).....36

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar) de salinidad para cada caja y para cada muestreo.....	19
Tabla 2. Flujo residual, volumen de mezcla y tiempos de residencia para cada caja obtenidos con los balances de agua y de sal.....	20
Tabla 3. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar) para $\text{NO}_3$ ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.....	21
Tabla 4. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar) para $\text{NH}_4$ ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.....	24
Tabla 5. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar) para NID ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.....	26
Tabla 6. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar) para NOD ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.....	29
Tabla 7. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar) para NT ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.....	32
Tabla 8. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar) para COD ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.....	34

# **Evaluación del nitrógeno orgánico disuelto**

## **en los balances de nitrógeno en Bahía San Quintín, B. C.**

### **1. Introducción**

El estudio de la zona costera es importante ya que aproximadamente el 60% de la población mundial vive entre la orilla del mar y 100 km tierra adentro (Pernetta *et al.*, 1995). Este porcentaje ha incrementado con el tiempo, ya que el vivir cerca de la costa ofrece ciertas oportunidades para el desarrollo del ser humano como el comercio marítimo, el turismo y la pesca, entre otras. De esta forma la zona costera juega un papel destacado en la economía mundial. Sin embargo, no es un recurso inagotable y es necesario explotarlo de una forma racional.

Los estuarios y las lagunas costeras son sistemas que se encuentran a lo largo de la línea de costa y tienen características que los hacen imprescindibles para la vida de algunas especies tanto marinas como terrestres. Estos sistemas se encuentran protegidos con barreras naturales que hacen que la intensidad del oleaje del mar adyacente se disipe dentro de ellos. Por otro lado, la productividad primaria es más alta que en el océano abierto ya que la radiación solar puede penetrar hasta los sedimentos y la disponibilidad de nutrientes es mayor debido a la cercanía de sus fuentes. Además, en estos ecosistemas hay una gran variedad de hábitats que brindan refugio y permiten el crecimiento de muchas especies (Garrison, 1998).

Bahía San Quintín es una laguna costera altamente productiva ( $\approx 190 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). En ella ocurren eventos de surgencia durante todo el año, con mayor intensidad en primavera-verano. El agua introducida por medio de este evento abastece el sistema con nitrógeno nuevo (nitratos), el cual es asimilado rápidamente, fomentando la alta productividad fitoplanctónica y de pastos, así como una alta biomasa dentro de la bahía (Camacho-Ibar *et al.*, 2003). Nixon y Lee (1982) indicaron que debido a que la disponibilidad de nutrientes limita la productividad de los ecosistemas costeros, es importante estudiar las fuentes y variaciones de compuestos como  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$  y  $\text{PO}_4$ . Además, Yáñez-Arancibia y colaboradores (1994) mencionan que para el manejo sustentable de los recursos costeros es importante el conocimiento de los ciclos de los nutrientes y del carbono, así como los flujos dentro y fuera de un ecosistema costero.

Con el fin de ampliar el conocimiento acerca de los flujos dentro y fuera de un sistema costero, en este trabajo se realizaron balances de nutrientes incluyendo: nitrógeno orgánico disuelto (NOD) y nitrógeno inorgánico disuelto (NID) durante dos épocas del año (principios de verano y principios de otoño) y bajo diferentes condiciones de marea en Bahía San Quintín. Para esto se utilizó el modelo de balances de agua, sal y nutrientes recomendado por el Proyecto de Interacciones Tierra-Océano en la Zona Costera (LOICZ por sus siglas en inglés), en el cual hacen balances de masas de nutrientes relacionados estequiométricamente, para áreas geográficas y periodos bien definidos (Gordon *et al.*, 1996).

Smith y Hollibaugh (1997) realizaron un estudio que duró 8 años en la Bahía de Tomales, un estuario templado al norte de California (EUA) que está influenciado por eventos de surgencia. Mediante el modelo de balance de masas de LOICZ determinaron el metabolismo neto del ecosistema. La Bahía de Tomales mostró una heterotrofia neta con ciertas variaciones estacionales, esta heterotrofia es sostenida por fuentes externas de materia orgánica que pueden ser terrígenas u oceánicas. Encontraron que los aportes dominantes son los oceánicos porque los ciclos estacionales demuestran que la temporada de mayor respiración neta es en verano, cuando ocurren las surgencias con mayor intensidad, y no en invierno, cuando es temporada de lluvias. Concluyen que la variación estacional e interanual de la productividad neta del ecosistema está controlada principalmente por aportes marinos.

Con base en el estudio anterior, Camacho-Ibar *et al.* (2003) hicieron un trabajo sobre el metabolismo neto en Bahía San Quintín usando el modelo de LOICZ, comparando muestreos hechos en las estaciones de invierno (1996) y verano (1995 y 1996). El sistema se comportó como exportador neto de PID en estos muestreos, sin embargo el NID mostró tendencias diferentes entre los 2 muestreos de verano. Esta diferencia la atribuyen a que la fuente principal de NID son las surgencias que ocurren en el océano adyacente, y por lo tanto las concentraciones de este nutriente varían de acuerdo a la intensidad y momento de la surgencia. Al igual que Bahía Tomales, Bahía San Quintín es un sistema heterotrófico neto ( $15 \text{ mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$  en promedio de todo el año) y en el que ocurre desnitrificación neta ( $2.6 \text{ mmol N m}^{-2}\text{d}^{-1}$  en promedio de todo el año). Estos

autores sugieren que la heterotrofia neta de Bahía San Quintín es sostenida mediante la entrada de materia orgánica particulada proveniente del océano adyacente.

Los balances de nitrógeno disuelto para Bahía San Quintín reportados por Camacho-Ibar *et al.* (2003), a partir de los cuales se infiere que la bahía es un sumidero neto de nitrógeno (i.e. es un sistema donde las pérdidas de nitrógeno hacia la atmósfera vía la desnitrificación), únicamente incluyeron especies inorgánicas (i.e.  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$  y amonio). Sin embargo, si parte del nitrógeno inorgánico asimilado por los productores primarios es liberado como nitrógeno orgánico disuelto (NOD), y este es exportado por advección hacia el mar adyacente, entonces el cálculo de la desnitrificación neta obtenido por Camacho-Ibar *et al.* (2003) está sobreestimado. Aunque en el caso de la Bahía de Tomales el NOD tuvo un papel poco importante en los balances de nitrógeno disuelto, se desconoce el papel que este reservorio de nitrógeno pueda tener en los balances de nitrógeno en Bahía San Quintín.

El NOD puede representar la fracción mas grande del reservorio de nitrógeno biológicamente disponible en muchos sistemas marinos (Sharp, 1983). A pesar de esta dominancia, es la fracción de nitrógeno disuelto de la cual se conoce menos en cuanto a su abundancia y ciclamiento. Esta carencia de información persiste debido a que hay considerables dificultades metodológicas asociadas al análisis de NOD (Bronk *et al.*, 2000). Históricamente se creyó que el NOD está compuesto principalmente por componentes refractarios resistentes a la degradación biológica y generalmente no

disponible como fuente de nitrógeno para la nutrición del fitoplancton y de bacterias. Sin embargo, también existían reportes sobre tiempos de residencia cortos y tasas de flujo altas del reservorio de NOD total (Berman y Bronk, 2003). Para aguas costeras del sur de California fueron estimados tiempos de residencia de 21 días para el NOD “total” y de 17 días para NOD “lábil” (Jackson y Williams, 1985).

El NOD puede ser liberado por fitoplancton, algunas veces en cantidades apreciables (Bronk *et al.*, 1994, Bronk y Ward 1999, Diaz y Raimbault 2000), posiblemente vía lisis viral o autólisis de bacterias (Fuhrman, 1999) y por macroalgas (Globler *et al.*, 1997, Augusti *et al.*, 1998). Los sumideros de NOD también han sido estudiados con más detalle durante las últimas dos décadas. Algunas especies de algas (Lewitus *et al.*, 2000), cianobacterias (Berman, 2001), bacterias (Antia *et al.*, 1991, Bronk, 2002), archaeobacterias (Ouverney y Fuhrman, 2000) y posiblemente protistas (Tranvik *et al.*, 1993) han mostrado la utilización de varios componentes del reservorio de NOD antes o después de la degradación bacteriana.

## 2. Objetivo

Determinar la importancia del NOD en los balances de N en Bahía San Quintín.

## 3. Hipótesis

Bahía San Quintín es un sistema que puede comportarse como importador neto o exportador neto de NID de acuerdo con la intensidad de mezcla (i.e. mareas vivas vs mareas muertas) así como al momento de la surgencia (intensa, en relajamiento, sin surgencia o principios de surgencia). La especie dominante de NID en la boca del sistema será distinta para cada momento; en momentos de mezcla o surgencia intensa habrá más  $\text{NO}_3$ , mientras que en momentos sin surgencia o en mareas muertas habrá más  $\text{NH}_4$ .

Ya que Bahía San Quintín es un exportador neto de carbono orgánico disuelto (COD) (Aveytua-Alcázar, 2002), se espera que también exporte NOD. Por lo tanto, la inclusión del NOD tendrá un efecto importante en el balance de N en esta laguna costera.

#### 4. Área de estudio

Bahía San Quintín (Figura 1) es una laguna costera localizada en la costa noroeste de la península de Baja California ( $30^{\circ} 27' N$ ,  $116^{\circ} 00' W$ ). Tiene dos brazos, el brazo este es conocido como Bahía San Quintín y el brazo oeste como Bahía Falsa. Cubre un área aproximada de  $42 \text{ km}^2$ , con una profundidad media de 2 m, tiene una amplitud de marea de 2.4 m durante primavera, la temperatura del agua varía entre  $11-22^{\circ} C$  en la boca y  $13-27^{\circ} C$  al final de brazo este (Alvarez-Borrego y Alvarez-Borrego, 1982). Se encuentra en una región templada que presenta una precipitación anual promedio de 150 mm (con mayor frecuencia e intensidad en invierno) y una evaporación anual promedio de 1400 mm. Presenta intrusión salina hacia los mantos acuíferos, ya que la cantidad de agua que se extrae del subsuelo para los cultivos agrícolas es mucho mayor que la que debería extraerse y se invierte el flujo normal del subsuelo, por esta razón los acuíferos no parecen fuentes de nutrientes hacia esta laguna costera (Aguirre-Muñoz *et al.*, 2001).

Bahía San Quintín tiene un clima mediterráneo y es un sistema hipersalino con evaporación neta durante todo el año. Está considerado como un sistema bien mezclado, es decir, que no hay gradientes verticales significativos de propiedades disueltas en la mayor parte de la Bahía (Millan-Núñez *et al.*, 1982).

El océano adyacente a este sistema está influenciado por la corriente de California, los vientos dominantes provienen del noroeste y generan los eventos de surgencia. Las

surgencias con mayor intensidad ocurren en primavera y a principios de verano, sin embargo persisten durante todo el año (Bakun y Nelson, 1977).

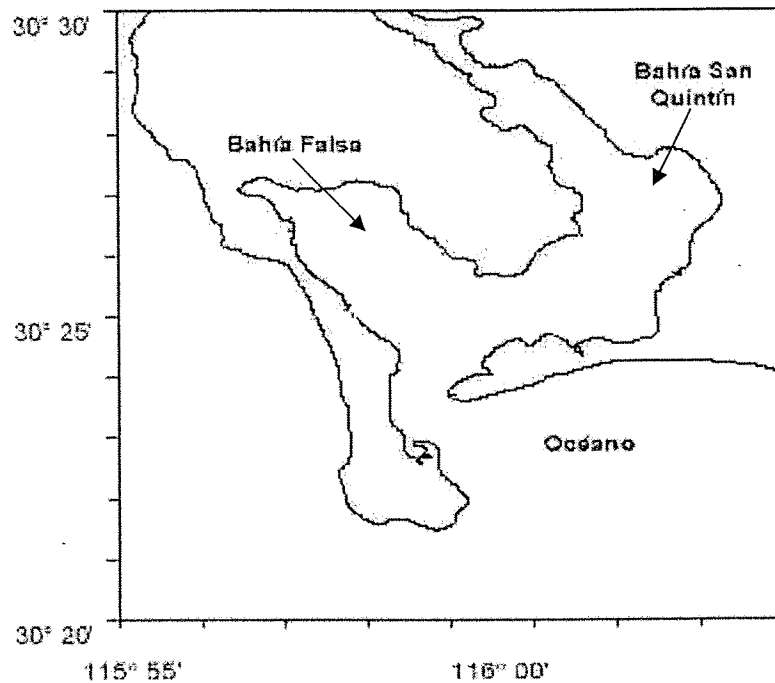


Figura 1. Bahía San Quintín. Cajas A, B y C son los subsistemas en los cuales se realizarán los balances de masas.

En los años 70's y a principios de los 80's se hicieron algunos estudios oceanográficos en este sistema debido al desarrollo de la acuicultura del ostión. Lara-Lara *et al.* (1980) concluyen que la alternancia de los eventos de surgencia es la principal causa de la variabilidad temporal en la boca de la bahía de parámetros biológicos y químicos como clorofila a, abundancia de especies fitoplanctónicas, productividad primaria y nutrientes. Millán-Núñez *et al.*, (1982) mencionan que cerca de la boca de la bahía y al principio de

un evento de surgencia la comunidad fitoplanctónica está dominada por diatomeas, mientras que al final del evento la fracción dominante es de dinoflagelados. Otro productor primario importante en Bahía San Quintín son los pastos marinos, *Zostera marina*, que cubren alrededor del 40% del área de la laguna y están distribuidos principalmente en el brazo este del sistema (Ward *et al*, comunicación personal).

La acuicultura del ostión es una actividad económica muy importante en Bahía San Quintín que está restringida únicamente al brazo oeste de la laguna y cubre un área cercana al 33% del total de la bahía. Esta actividad no requiere un suplemento de alimento por el humano, debido a la disponibilidad de alimento natural que es sostenido por la producción primaria interna (limitada por la luz y algunas veces por nutrientes) y por el intercambio de agua y material orgánico entre la bahía y el océano adyacente. Se ha estimado que la acuicultura del ostión utiliza aproximadamente el 40% del suplemento externo de alimento, por lo tanto, esta actividad en la bahía esta operando de forma sustentable (Aguirre-Muñoz *et al.*, 2001).

## **5. Metodología**

### **5.1. Análisis químicos**

La temporada de muestreo se realizó del 27 de septiembre al 8 de octubre del 2003 y contó con datos de observación del 19 al 29 de junio del 2002. Se ubicaron 25 estaciones dentro y fuera de la bahía, donde se tomaron las muestras en el momento del día en que la marea se encontraba cerca de su máximo. Se completaron 4 días de muestreo en cada una de las temporadas para ver los cambios en el tiempo dentro de cada una de las temporadas y entre ambas.

Las muestras se tomaron con botellas Niskin, se filtraron a bordo de la embarcación con un filtro GF/F (0.7 micras de tamaño nominal de poro) previamente calcinado (2 h a 450 °C), se almacenaron en botellas de plástico, se guardaron en hielo y en oscuridad durante el muestreo, y al llegar al laboratorio se congelaron hasta el momento de hacer los análisis. Para la determinación de COD a una alícuota de 50 ml de la muestra filtrada se le agregaron 250 µL de ácido fosfórico grado reactivo antes de almacenarla en congelación.

La salinidad se determinó con base en la escala práctica de salinidad con un conductímetro autosal marca Guildline modelo 8400B. La determinación del NID se realizó espectrofotométricamente de manera automatizada con un autoanizador de

flujo segmentado Skalar *San Plus*. El COD se midió mediante oxidación catalizada con alta temperatura en un analizador automático TOC Shimadzu-5000. El NOD se determinó coloriméricamente tras una digestión con persulfato y una oxidación a  $\text{NO}_3$  siguiendo el método de Valderrama (1981); para asegurar que este método funciona correctamente se obtuvo el porcentaje de recuperación para diferentes estándares de NOD incluyendo urea, ácido glutámico y glicina (Figura 2).

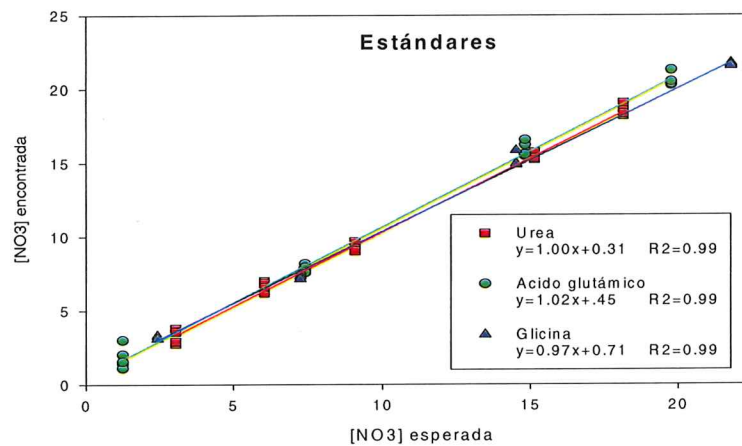


Figura 2. Curvas de recuperación para diferentes estándares.

## 5.2. Cálculos para el modelo de 4 cajas

Bahía San Quintín se dividió en 4 cajas de acuerdo a los gradientes de salinidad y a la fisiografía del sistema. Esta división se hizo de tal forma que la caja B corresponde al brazo Oeste del sistema conocido como Bahía Falsa, con área aproximada de  $10.5 \text{ km}^2$  y

una profundidad promedio de 2 m; la caja C se encuentra entre las cajas A y B y es la única que tiene contacto con el océano adyacente, tiene un área aproximada de 16.2 km<sup>2</sup> y una profundidad promedio de 2 m; la caja A abarca la mayor parte del brazo este conocido como Bahía San Quintín, cubre un área aproximada de 12.7 km<sup>2</sup> y una profundidad promedio de 2 m; la caja D se encuentra al norte de la caja A en la cabeza del brazo este, abarca cerca de 4 km<sup>2</sup> y tiene un profundidad promedio de 1 m. Las cajas B y D tienen una sola frontera, A tiene 2 y C tiene 3 (Figura 3).

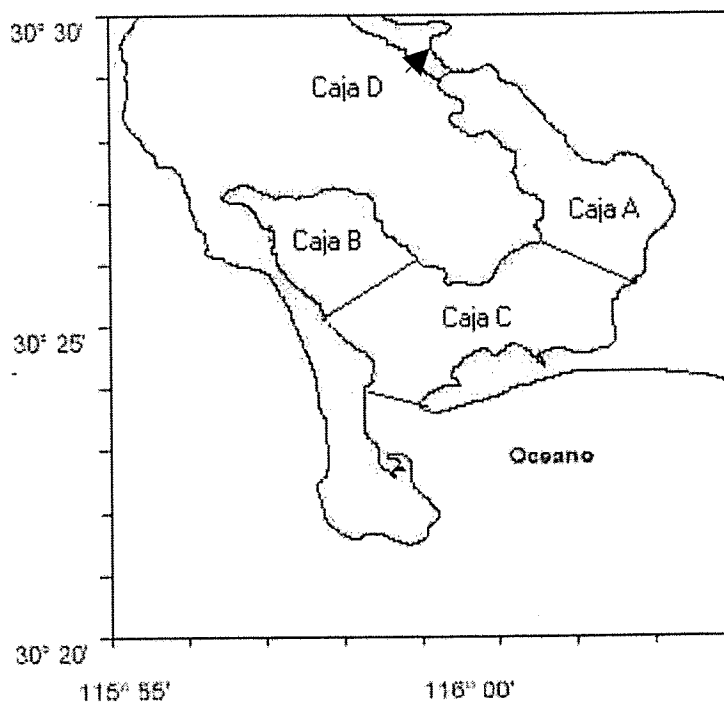


Figura 3. División de Bahía San Quintín en 4 cajas.

Para determinar los flujos no conservativos de NID y NOD se hicieron balances de masa de agua, sal y nutrientes estequiométricamente relacionados (Gordon *et al*, 1996). El modelo consta con 3 pasos: 1) balance de agua, 2) balance de sal y 3) balance de constituyentes no conservativos.

### 5.3. Balance de agua

Suponiendo un estado estacionario ( $dV/dt = 0$ ), la ecuación general de conservación de volumen de agua para Bahía San Quintín depende de la precipitación ( $V_P$ ), de la evaporación ( $V_E$ ) cuyo valor debe ser negativo porque es un flujo que sale del sistema, y del flujo residual ( $V_R$ ).

$$0 = +V_P - V_E + V_R \quad [\text{ec. 1}]$$

$V_R$  es el flujo de agua proveniente del océano adyacente que entra al sistema para compensar la pérdida debido al exceso de evaporación en Bahía San Quintín. El flujo residual de la caja C a la caja B ( $V_{R(C-B)}$ ) y de la caja A a la caja D ( $V_{R(A-D)}$ ) se calculó como:

$$V_{R(C-B) \text{ o } (A-D)} = -(V_{P(B) \text{ o } (D)} - V_{E(B) \text{ o } (D)}) \quad [\text{ec. 2}]$$

La caja A tiene 2 fronteras y el flujo residual entra por la caja C, por lo tanto se calculó de la siguiente manera:

$$V_{R(C-A)} = -(V_{E(A)} + V_{P(A)} - V_{R(A-D)}) \quad [\text{ec. 3}]$$

La caja C interactúa con las cajas A y B y con el océano, entonces el flujo residual en la caja C se calculó como:

$$V_{R(OC-C)} = -(V_{P(C)} - V_{E(C)} - V_{R(C-A)} - V_{R(C-B)}) \quad [\text{ec. 4}]$$

Los datos meteorológicos de evaporación y precipitación fueron proporcionados por la Comisión Nacional del Agua.

#### 5.4. Balance de sal

Suponiendo un estado estacionario la ecuación para balance de sal en la caja B es:

$$0 = V_{P(B)} S_{P(B)} + V_{E(B)} S_{E(B)} + V_{R(C-B)} S_{R(C-B)} + V_{X(C-B)} (S_C - S_B) \quad [\text{ec. 5}]$$

$S_{R(C-B)}$  es la salinidad asociada al flujo residual (el promedio entre las salinidades de la caja B y la caja C),  $V_{X(C-B)}$  es el flujo de mezcla entre las cajas B y C ( $V_X$  es el flujo generado principalmente por mareas y su magnitud es igual hacia adentro y hacia afuera

de la caja B),  $S_B$  y  $S_C$  son las salinidades promedio de las cajas B y C. A partir de la ecuación 5 se calculó el volumen de mezcla como:

$$V_{X(C-B)} = -(V_{R(C-B)} S_{R(C-B)}) / (S_C - S_B) \quad [\text{ec. 6}]$$

Para calcular el flujo de mezcla entre las cajas D y A, entre C y A y entre el océano y C se usaron ecuaciones similares a la 5 y 6.

### 5.5. Balance de constituyentes no conservativos (NID y NOD)

Suponiendo un estado estacionario ( $d(VY)/dt = 0$ ), la ecuación general para el balance de masa para cualquier constituyente no conservativo Y en las cajas B y D es:

$$0 = V_{R(B) \text{ o } (D)} Y_R + V_{X(C-B) \text{ o } (A-D)} (Y_2 - Y_1) + \Delta Y \quad [\text{ec. 7}]$$

Donde  $\Delta Y$  representa el flujo no conservativo del constituyente Y,  $Y_1$  representa la concentración de Y dentro del sistema,  $Y_2$  la concentración de Y en la caja adyacente y  $Y_R$  la concentración de Y asociada al flujo residual (que es el promedio de los valores de  $Y_1$  y  $Y_2$ ). Por ejemplo, el flujo no conservativo de NID en la caja B se calculó como:

$$\Delta \text{NID}_B = -(V_{R(C-B)} \text{NID}_{R(C-B)} + V_{X(C-B)} (\text{NIC}_C - \text{NID}_B)) \quad [\text{ec. 8}]$$

Donde  $NID_C$  es la concentración promedio de NID en la caja C,  $NID_B$  es la concentración promedio de NID en la caja B y  $NID_{R(C-B)}$  es la concentración de NID asociada al flujo residual de la caja C a la caja B (el promedio entre  $NID_C$  y  $NID_B$ ). Para estimar  $\Delta NID_D$  se usó una ecuación similar a la 10. Los flujos no conservativos en la caja A se calcularon de la siguiente manera:

$$\Delta Y_A = -(V_{R(C-A)} Y_R + V_{X(C-A)} (Y_C - Y_A) + V_{X(A-D)} (Y_D - Y_A) - V_{R(A-D)} Y_R) \quad [\text{ec. 9}]$$

Y para estimar  $\Delta Y_C$  se consideraron los flujos no conservativos del componente Y en las cajas A, en la B y en el océano adyacente como se indica a continuación:

$$\Delta Y_C = -(V_{R(OC-C)} Y_R - V_{R(C-A)} Y_R - V_{R(C-B)} Y_R + V_{X(OC-C)} (Y_{OC} - Y_C) - V_{X(C-A)} (Y_A - Y_C) + V_{X(C-B)} (Y_B - Y_C)) \quad [\text{ec. 10}]$$

## 6. Resultados

### 6.1. Balances de agua y de sal

Bahía San Quintín fue dividida en 4 cajas de acuerdo a su fisiografía y a los gradientes de salinidad (Figura 4). Se consideró de la estación 1 a la 5 como estaciones oceánicas, con excepción del día 1 del 2002 ya que sólo en la estación 1 se encontró una salinidad típica del océano (33.6), la salinidad de las demás estaciones se parecieron a las típicas de la caja C y por lo tanto el gradiente de salinidad era muy pequeño, así que para este día se promediaron las estaciones 2, 3 y 5 con las de la caja C. La caja C incluyó las estaciones de la 6 a la 12 así como la 22, que para conservar el orden en la figura 1 aparece como la estación número 13. La caja A incluyó las estaciones de la 14 a la 19, mientras que las estaciones 20 y 21 se incluyeron la caja D. La caja B, que es zona donde se distribuyen las racas de los ostiones, incluye de la estación 25 a la 30.

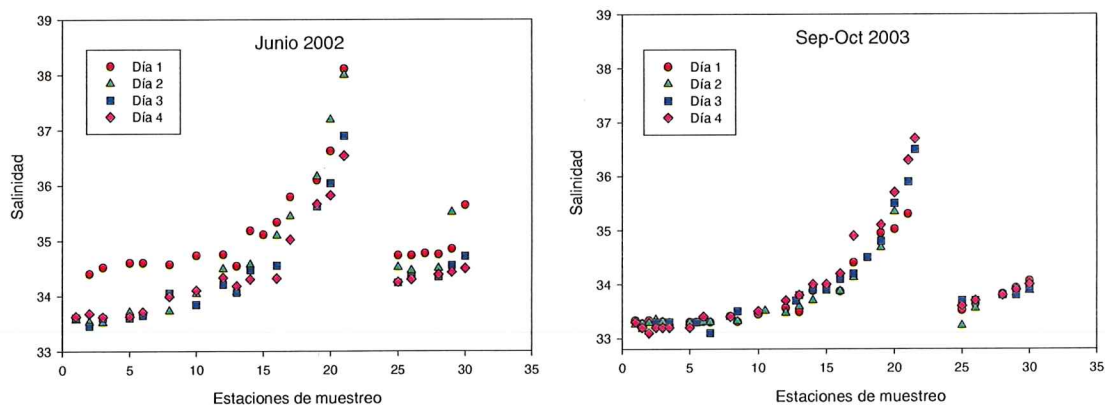


Figura 4. Distribución de la salinidad en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

En general, el promedio de la salinidad en cada caja fue mayor en el 2002 que en el 2003 (Tabla 1). También se observó que en los días 1 y 2 del 2002 la salinidad fue mayor que en los días 3 y 4, mientras que en el 2003 los días mas salados fueron el 3 y 4; estas diferencias son mas marcadas en las cajas A y D. Durante todos los periodos de muestreo la salinidad aumentó desde el océano hacia los brazos internos de la bahía. En la tabla 1 se muestra que la salinidad en la caja D siempre es mayor que en las otras cajas; los gradientes de salinidad entre las cajas A y D varían entre 2.3 y 1.4 para el 2002 y entre 1.8 y 0.9 para el 2003, entre las cajas A y C estos gradientes varían desde 1.3 a 0.7 en el 2002 y de 0.9 a 0.7 en el 2003; entre las cajas B y C variaron entre 0.7 y 0.3 en el 2002 y entre 0.3 y 0.4 en el 2003; entre la caja C y el océano los gradientes de salinidad variaron entre 1.0 y 0.4 en el 2002 y entre 0.3 y 0.1 en el 2003. Según Gordon *et al* (1996) para obtener buenos resultados y que el modelo funcione de forma robusta es necesario tener un gradiente de salinidad mayor de 0.3 entre cada frontera, es por esta razón que (por lo menos) para los días 1, 2 y 3 del 2003 los resultados del modelo para la caja C no son muy confiables ya que los gradientes de salinidad entre C y el océano son menores a 0.3.

Tabla 1. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar) de salinidad para cada caja y para cada muestreo.

	Número de muestra	Caja	D1-2002	D2-2002	D3-2002	D4-2002	D1-2003	D2-2003	D3-2003	D4-2003
Salinidad	1 - 7	Océano	33.6	33.6 (0.1)	33.6 (0.1)	33.6 (0.0)	33.3 (0.0)	33.3 (0.0)	33.3 (0.0)	33.2 (0.0)
	5 - 7	C	34.6 (0.1)	34.0 (0.3)	34.0 (0.2)	34.1 (0.2)	33.4 (0.1)	33.4 (0.1)	33.4 (0.3)	33.5 (0.2)
	4 - 6	A	35.5 (0.4)	35.3 (0.7)	34.9 (0.6)	34.8 (0.7)	34.3 (0.5)	34.1 (0.4)	34.2 (0.4)	34.4 (0.5)
	1 - 3	D	37.4 (1.1)	37.6 (0.6)	36.5 (0.6)	36.2 (0.5)	35.2 (0.2)	35.3	35.9 (0.5)	36.2 (0.5)
	4 - 5	B	34.9 (0.4)	34.7 (0.5)	34.4 (0.2)	34.4 (0.1)	33.8 (0.2)	33.7 (0.3)	33.8 (0.1)	33.8 (0.2)

En la tabla 2 se muestran los resultados de los balances de agua y de sal para el modelo de 4 cajas y para toda la bahía calculada con el modelo de una sola caja. El flujo residual es igual para todos los periodos de muestreo porque se usaron los mismos datos de evaporación y de precipitación (4 y 0 mm d<sup>-1</sup> respectivamente),  $175 \times 10^3$  m<sup>3</sup>d<sup>-1</sup> es el flujo que entra a la bahía para compensar la pérdida de agua por evaporación. El tiempo de residencia para toda la bahía en el 2002 varió entre 21 y 13 días mientras que para el 2003 varió entre 15 y 6 días; en ambos años el mayor tiempo de residencia se encontró en la caja D, seguido por la caja A, luego por la B, y por último la C con valores entre 1 y 2 días.

Tabla 2. Flujo residual, volumen de mezcla y tiempos de residencia para cada caja obtenidos con los balances de agua y de sal.

2002												
Caja	D1			D2			D3			D4		
	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)
D	16	320	12	16	261	15	16	366	11	16	429	9
A	67	2751	8	67	1785	12	67	2524	9	67	3018	7
B	42	5425	4	42	1957	11	42	3001	7	42	4649	4
C	175	5726	2.3	175	13717	1.8	175	14731	1.6	175	14067	1.5
Bahía	175	3752	21	175	4124	19	175	5511	15	175	6106	13
2003												
Caja	D1			D2			D3			D4		
	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)	$V_R$ ( $\times 10^3$ )	$V_X$ ( $m^3 d^{-1}$ )	T (d)
D	16	644	6	16	453	9	16	318	12	16	322	12
A	67	2594	8	67	3398	6	67	3079	7	67	2548	9
B	42	3629	6	42	5887	4	42	3725	6	42	5455	4
C	175	58208	0.5	175	48521	0.6	175	41565	0.7	175	17130	1.3
Bahía	175	9776	8	175	13206	6	175	6156	13	175	5307	15

## 6.2. Constituyentes no conservativos

### 6.2.1. Balances de $NO_3$

A diferencia de la salinidad las concentraciones más altas de  $NO_3$  se encuentran en el océano y disminuyen exponencialmente hacia los extremos internos. En las cajas A y D la distribución de las concentraciones muestran una forma casi asintótica manteniéndose prácticamente constante y muy cerca del cero (Figura 5).

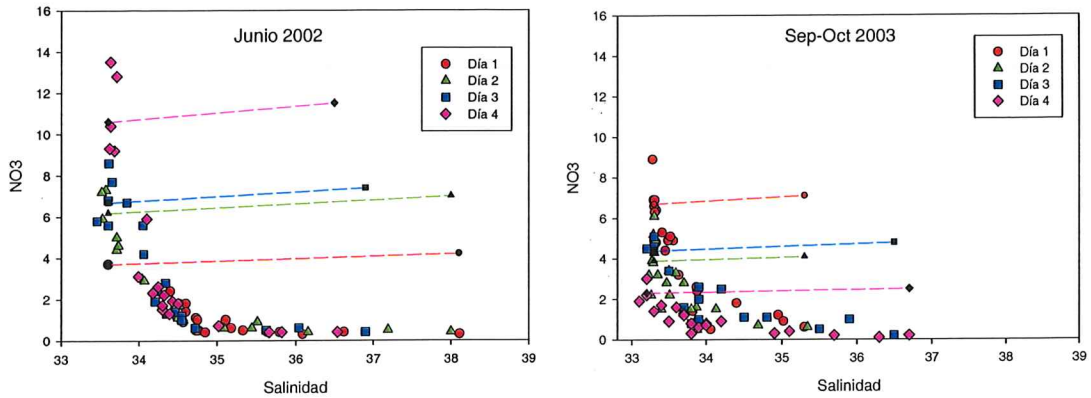


Figura 5. Diagrama de mezcla para  $\text{NO}_3$  ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

Para el 2002 las concentraciones promedio de  $\text{NO}_3$  en el océano aumentaron desde 2.5  $\mu\text{M}$  el día 1 hasta 10.6  $\mu\text{M}$  el día 4, mientras que en el 2003 se encontró la máxima concentración promedio el día 1 con un valor de 6.7  $\mu\text{M}$  y la mínima el día 4 con 2.3  $\mu\text{M}$ . Los valores de  $\text{NO}_3$  mas bajos se encontraron en la caja D con concentraciones promedio menores a 0.8  $\mu\text{M}$  en todos los periodos de muestreo (Tabla 3).

Tabla 3. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar) para  $\text{NO}_3$  ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.

Nutriente	Número de muestra	Caja	D1-2002	D2-2002	D3-2002	D4-2002	D1-2003	D2-2003	D3-2003	D4-2003
$\text{NO}_3$	5-8	Océano	2.5 (0.9)	6.2 (1.3)	6.7 (1.3)	10.6 (1.9)	6.7 (1.2)	3.9 (1.0)	4.4 (0.5)	2.3 (0.7)
	5-8	C	1.1 (0.2)	3.3 (1.5)	5.2 (2.3)	4.8 (4.2)	5.4 (0.9)	3.6 (1.5)	2.1 (0.7)	1.4 (0.7)
	4-5	A	0.6 (0.3)	0.7 (0.3)	1.0 (0.4)	1.2 (0.8)	2.0 (0.6)	1.7 (0.9)	1.9 (0.7)	0.6 (0.3)
	2-3	D	0.4 (0.1)	0.5 (0.1)	0.5 (0.1)	0.4 (0.0)	0.8 (0.2)	0.5 (0.2)	0.6 (0.4)	0.2 (0.1)
	3-6	B	0.5 (0.1)	1.3 (0.4)	1.6 (0.9)	1.9 (0.5)	2.2 (1.9)	3.4 (4.4)	1.1 (0.4)	1.0 (0.4)

Los balances de  $\text{NO}_3$  resultaron negativos en todos los periodos de muestreo y en todas las cajas (Figura 6). Se encontró que la caja D fue la más estable en el tiempo y está muy cercana al equilibrio. En las cajas A y B los balances disminuyen con el tiempo en el 2002, mientras que en el 2003 aumentan acercándose al cero. La caja C no tiene un comportamiento bien definido y presenta valores extremadamente negativos (hasta  $-5.86 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), esto puede deberse a que es la caja más dinámica y a que el modelo no es robusto ya que los gradientes de salinidad son pequeños. En los balances de toda la bahía como una sola caja se observa un decremento desde el día 1 hasta el día 4 en junio del 2002 y un aumento desde el día 1 hasta el día 4 en septiembre-octubre del 2003.

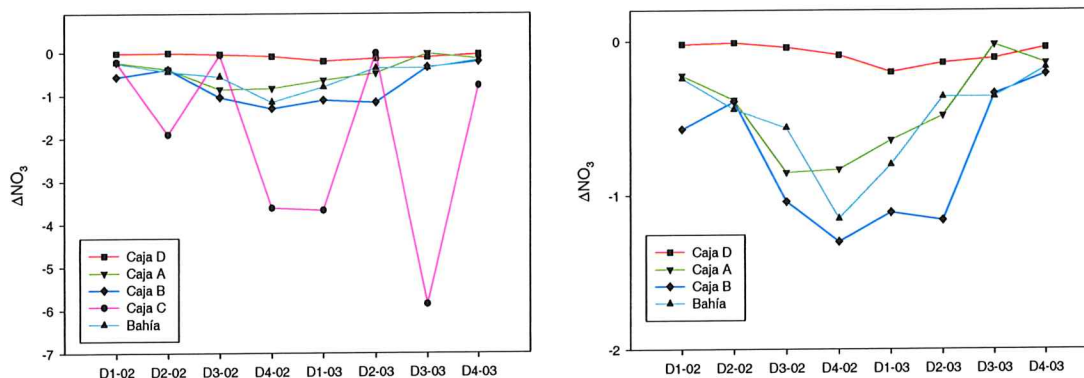


Figura 6. Gráfica de los resultados de los balances de  $\text{NO}_3$  ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.

### 6.2.2. Balances de $\text{NH}_4$

Los diagramas de mezcla del  $\text{NH}_4$  no muestran una tendencia tan definida como los del  $\text{NO}_3$  (Figura 7). Se observa un menor acumulación de  $\text{NH}_4$  en el 2002 que en el 2003, con la mayoría de las concentraciones entre 1 y 3  $\mu\text{M}$  en la primera y entre 2 y 5  $\mu\text{M}$  en la segunda. A salinidades mayores a 35 en el interior de Bahía San Quintín durante 2002 el  $\text{NH}_4$  es cercano a 1  $\mu\text{M}$  mientras que durante 2003 el  $\text{NH}_4$  varía entre 2 y 3  $\mu\text{M}$ .

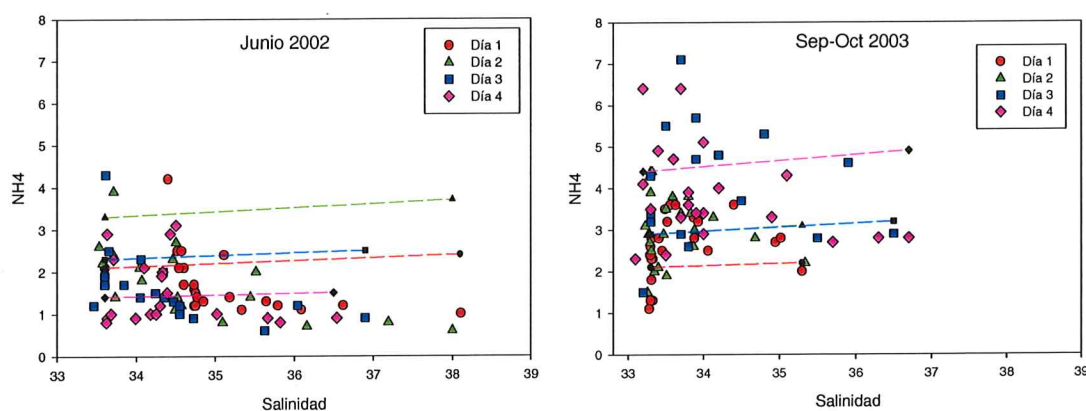


Figura 7. Diagrama de mezcla para  $\text{NH}_4$  ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

La tabla 4 muestra que las concentraciones promedio de  $\text{NH}_4$  del 2003 son mayores que las del 2002, siendo este el caso contrario al de  $\text{NO}_3$  por lo menos en la zona oceánica. No se alcanza a ver una tendencia clara ni temporal ni estacional, lo único que se puede distinguir es que las menores concentraciones promedio y las menores variaciones se encuentran en la caja D.

Tabla 4. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar) para  $\text{NH}_4$  ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.

Nutriente	Número de muestra	Caja	D1-2002	D2-2002	D3-2002	D4-2002	D1-2003	D2-2003	D3-2003	D4-2003
$\text{NH}_4$	5-8	Océano	2.8 (1.0)	3.3 (1.3)	2.3 (1.3)	1.4 (0.9)	2.1 (0.6)	2.9 (1.0)	2.9 (0.9)	4.4 (1.7)
	5-8	C	1.9 (0.4)	1.8 (0.5)	1.8 (0.6)	1.5 (0.7)	2.6 (0.8)	3.4 (1.0)	4.8 (2.2)	3.8 (1.6)
	4-5	A	1.4 (0.6)	1.0 (0.3)	1.1 (0.3)	1.3 (0.5)	3.1 (0.4)	3.0 (0.4)	4.6 (0.6)	3.6 (0.6)
	2-3	D	1.1 (0.1)	0.7 (0.1)	1.1 (0.2)	0.9 (0.1)	2.4 (0.6)	2.3 (0.1)	3.4 (1.0)	2.8 (0.1)
	3-6	B	1.4 (0.2)	2.4 (0.8)	1.4 (0.4)	1.9 (1.0)	3.0 (0.5)	3.3 (0.4)	3.7 (1.7)	4.1 (0.8)

En cuanto a los balances de  $\text{NH}_4$  la caja C, al igual que en el caso de  $\text{NO}_3$ , es la más dinámica y los resultados en esta caja no son confiables (Figura 8). La caja D es nuevamente la más estable y la más cercana al equilibrio (desde  $-0.1$  hasta  $-0.12$   $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) y se encontró que los balances del 2003 son un poco más negativos que los del 2002. Para la caja A se observa en el 2002 un aumento en el tiempo desde el día 1 ( $-0.26$   $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) hasta el día 4 ( $-0.06$   $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), en el día 1 del 2003 se encontró un balance positivo ( $0.07$   $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) y del día 2 al 4 los balances se mantuvieron negativos (con valores entre  $-0.10$  y  $-0.12$   $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). La caja B es la más variable en cuanto a balances ya que pasan de ser positivos a negativos de un día para otro y es la que tiene los valores más extremos (desde  $-0.57$  hasta  $0.17$   $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

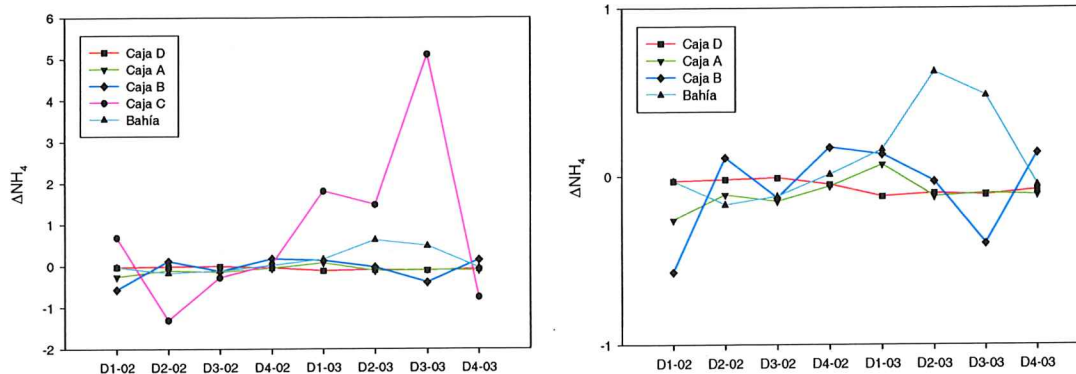


Figura 8. Gráfica de los resultados de los balances de  $\text{NH}_4$  ( $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.

### 6.2.3. Balances de NID

El NID tiene diferentes tendencias para el 2002 y para el 2003 (Figura 9). Al igual que el  $\text{NO}_3$  (Figura 5) el NID en el 2002 tiene máximos en el océano y disminuye hacia los brazos internos de la bahía, encontrando los mínimos en la caja D. El NID en el 2002 esta constituido principalmente por  $\text{NO}_3$  ya que el  $\text{NH}_4$  no modificó la forma de la curva, simplemente ayudo a que las concentraciones aumentaran. Para el 2003 la tendencia no es tan clara; en este caso tanto el  $\text{NO}_3$  como el  $\text{NH}_4$  están influenciando el comportamiento del NID, dando como resultado máximos en el océano y mínimos en la caja D pero con amplias variaciones.

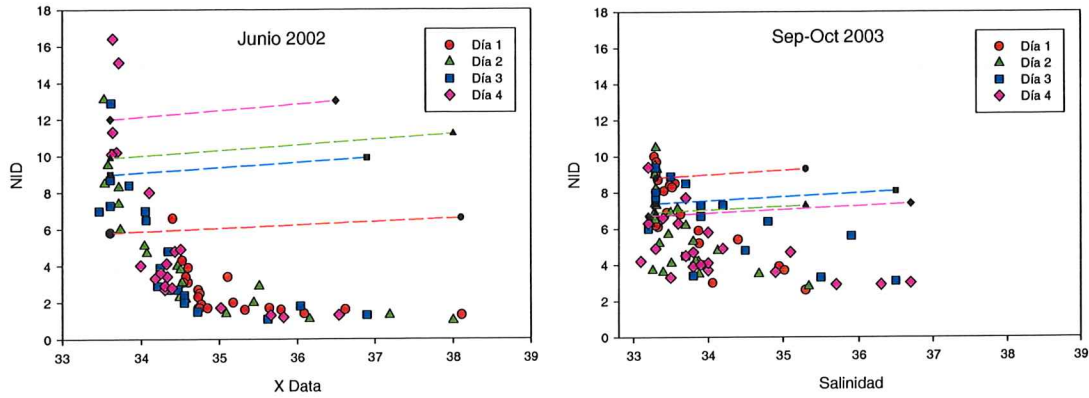


Figura 9. Diagrama de mezcla para NID ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

Las concentraciones promedio de NID en el 2002 mostraron un mayor cambio en el tiempo que las del 2003. Por ejemplo, la zona oceánica en el 2002 cambió  $6.7 \mu\text{M}$  desde el día 1 a el día 4, mientras que en el 2003 cambió  $2.1 \mu\text{M}$  (Tabla 5). Además, el gradiente entre cajas es más marcado en el 2002 que en el 2003.

Tabla 5. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar) para NID ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.

Nutriente	Número de muestra	Caja	D1-2002	D2-2002	D3-2002	D4-2002	D1-2003	D2-2003	D3-2003	D4-2003
NID	5-8	Océano	5.3 (1.1)	9.1 (1.8)	9.0 (2.5)	12.0 (2.8)	8.8 (1.2)	6.9 (1.9)	7.4 (1.2)	6.7 (2.3)
	5-8	C	3.0 (0.4)	5.1 (1.9)	7.0 (2.7)	6.3 (4.7)	8.0 (1.1)	6.9 (2.4)	6.9 (2.5)	5.2 (1.7)
	4-5	A	2.0 (0.8)	1.7 (0.5)	2.0 (0.7)	2.5 (1.2)	5.1 (0.9)	4.7 (1.1)	6.5 (1.0)	4.2 (0.6)
	2-3	D	1.5 (0.2)	1.2 (0.2)	1.6 (0.4)	1.3 (0.1)	3.2 (0.8)	2.7 (0.1)	4.0 (1.4)	2.9 (0.1)
	3-6	B	1.8 (0.2)	3.7 (0.7)	3.0 (1.4)	3.8 (1.0)	5.2 (2.2)	6.1 (3.0)	4.9 (1.7)	5.1 (1.0)

Todos los balances por cajas resultaron negativos con excepción de la caja C. Nuevamente la caja D es la menos variable. La caja A en el 2002 disminuye desde  $-0.45 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  el día 1 hasta  $-0.99 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  el día 3 y para el día 4 aumenta a  $-0.89 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; en el 2003 los valores mas negativos se encontraron en los días 1 y 2 ( $-0.52$  y  $-0.55 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  respectivamente) y los días 3 y 4 se encontraron cerca del equilibrio ( $-0.05$  y  $-0.18 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). La caja B mostró un cambio grande desde el día 1 al día 2 del 2002 (de  $-1.20$  a  $-0.29 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) y para los días 3 y 4 los balances volvieron a disminuir hasta  $-1.17$  y  $-1.12 \text{ mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  respectivamente. Los balances de toda la bahía como una sola caja resultaron negativos para todos los días excepto el 2 y el 3 de septiembre-octubre del 2003 (Figura 10).

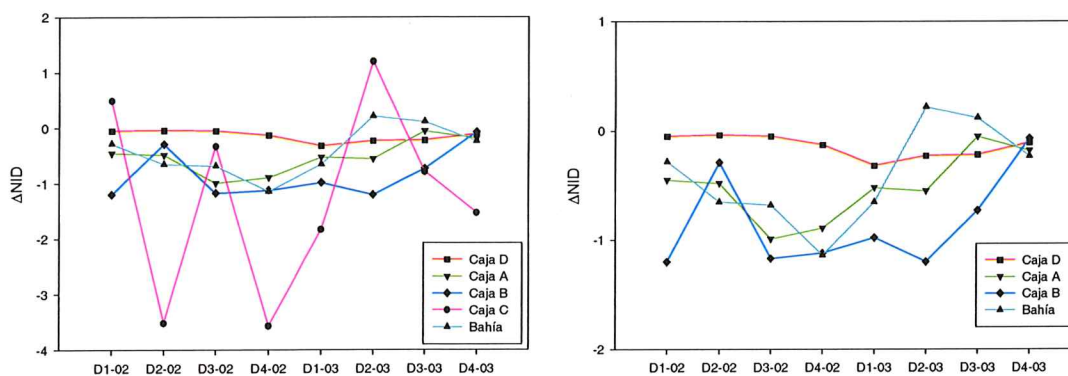


Figura 10. Gráfica de los resultados de los balances de NID ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.

#### 6.2.4. Balances de NOD

La tendencia del NOD en Bahía San Quintín es a aumentar hacia los brazos internos (Figura 11), sin embargo se encontraron valores altos en la zona oceánica que disminuyeron hacia la caja C, lugar donde se encuentran las mínimas concentraciones, y después volvieron a aumentar hacia las cajas B, A y D. La tendencia anterior se puede observar de una forma mas marcada en los días 1 y 2 del 2003 donde las concentraciones de NOD disminuyen desde 15.8  $\mu\text{M}$  en el océano hasta 0.7  $\mu\text{M}$  en la caja C para el día 1 y de 13.1 a 1.3  $\mu\text{M}$  para el día 2. Las máximas concentraciones observadas en la Figura 8 se encontraron los días 1 y 2 en el 2002 (27.6 y 31.1  $\mu\text{M}$  respectivamente) y los días 3 y 4 del 2003 (25.5 y 20.2  $\mu\text{M}$  respectivamente).

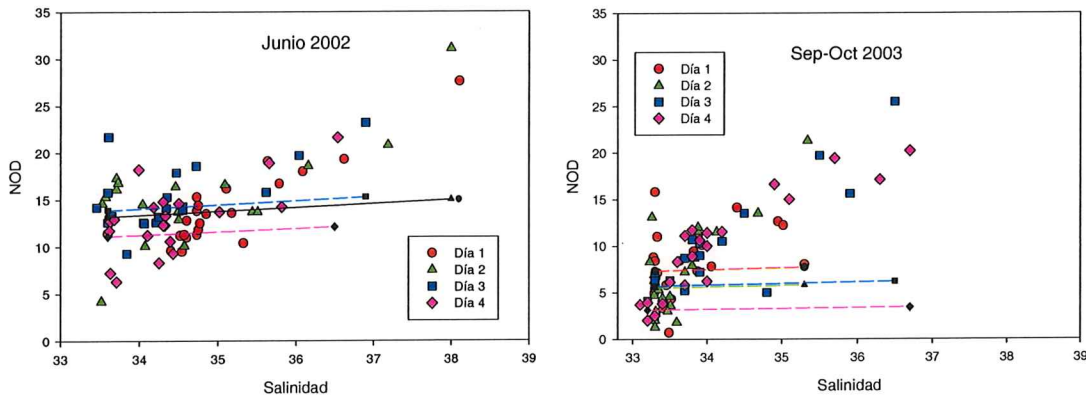


Figura 11. Diagrama de mezcla para NOD ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

Las concentraciones promedio del 2002 son mayores que las del 2003 en cada una de las cajas y en cada uno de los periodos de muestreo (Tabla 6). Al calcular los promedios para cada caja se pierde la tendencia observada en la Figura 8 para los días 2 y 4 del 2002 y 3 y 4 del 2003, sin embargo la caja D siempre tiene los valores mas altos excepto el día 1 del 2003, y los mínimos varían entre el océano, la caja C y la caja B.

Tabla 6. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar) para NOD ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.

Nutriente	Número de muestra	Caja	D1-2002	D2-2002	D3-2002	D4-2002	D1-2003	D2-2003	D3-2003	D4-2003
NOD	5-8	Océano	11.3 (2.0)	13.9 (3.2)	14.8 (4.3)	11.1 (3.3)	7.3 (2.2)	5.5 (3.5)	5.7 (1.3)	3.1 (0.8)
	5-8	C	11.0 (0.9)	14.5 (2.9)	12.1 (1.6)	13.2 (4.1)	5.4 (5.3)	3.0 (1.3)	7.6 (3.0)	5.4 (3.5)
	4-5	A	15.0 (3.0)	14.8 (3.7)	16.7 (2.0)	14.9 (2.8)	11.3 (2.9)	11.0 (2.7)	9.3 (3.3)	12.9 (2.8)
	2-3	D	23.5 (5.9)	26.0 (7.3)	21.5 (2.5)	17.9 (5.2)	10.1 (3.0)	21.3	20.3 (5.0)	18.9 (1.6)
	3-6	B	14.8 (2.3)	14.3 (1.3)	15.0 (2.1)	11.0 (2.5)	8.0 (2.3)	9.2 (1.9)	9.5 (1.1)	9.0 (2.0)

Los balances de NOD en Bahía San Quintín fueron en su mayoría resultaron positivos (Figura 12). En general, se encontraron resultados mas altos en septiembre-octubre que en junio, sin embargo los balances de toda la bahía calculados con el modelo de una sola caja fueron cercanos al cero, lo que indica que el todo sistema esta cercano al equilibrio.

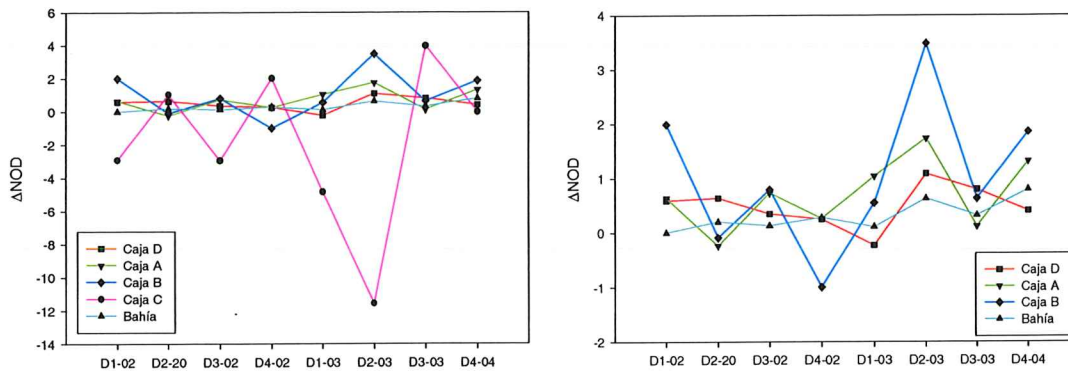


Figura 12. Gráfica de los resultados de los balances de NOD ( $\text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.

### 6.2.5. Balances de NT

Los diagramas de mezcla del NT para junio del 2002 hay remoción en la bahía, ya que las concentraciones están por debajo de la línea teórica de mezcla; por el contrario en septiembre-octubre se observa adición. El NT del brazo Oeste de Bahía San Quintín se encuentra constituido principalmente por NOD (Figura 13).

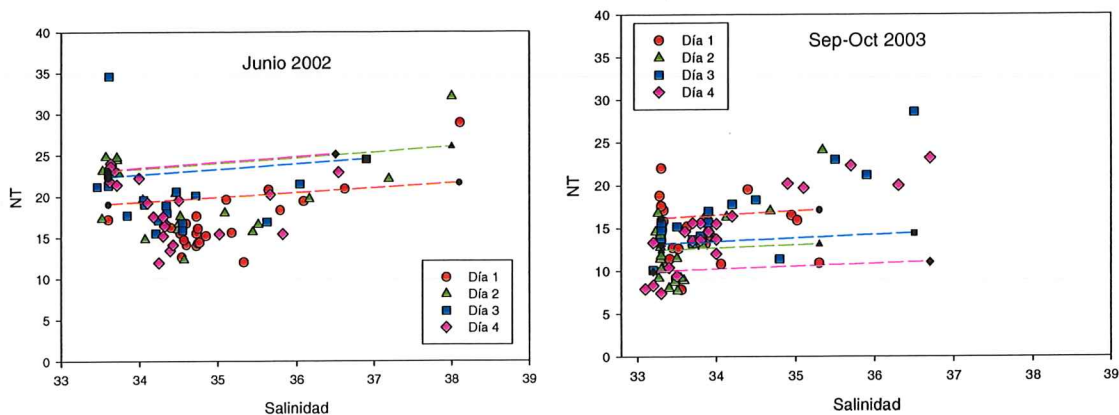


Figura 13. Diagrama de mezcla para NT ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

En la tabla 7 se muestra que las concentraciones promedio de NT para el 2002 son mayores en la caja D los días 1 y 2, mientras que los días 3 y 4 son mayores en la zona oceánica. La caja B presenta las menores concentraciones promedio, excepto el día 1 que el menor valor se presentó en la caja C. Las mayores concentraciones promedio para el 2003 se encontraron en la caja D los días 2, 3 y 4, y el día 1 se encontró en la caja A. Las concentraciones promedio en la zona oceánica cambiaron  $6.2 \mu\text{M}$  desde el día 1 al día 4. La caja B se mantuvo estable, su máxima variación se encontró entre el día 1 y el día 3 y fue de  $1.2 \mu\text{M}$ .

Tabla 7. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar) para NT ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.

Nutriente	Número de muestra	Caja	D1-2002	D2-2002	D3-2002	D4-2002	D1-2003	D2-2003	D3-2003	D4-2003
NT	5-8	Océano	16.6 (2.1)	23.0 (2.8)	23.8 (4.7)	23.1 (1.7)	16.1 (1.8)	12.4 (2.6)	13.1 (1.9)	9.9 (2.8)
	5-8	C	13.9 (0.8)	19.6 (4.2)	19.1 (2.9)	19.5 (2.1)	13.4 (4.6)	9.5 (1.5)	14.4 (1.7)	10.5 (3.5)
	4-5	A	17.0 (3.2)	16.4 (3.2)	18.7 (2.2)	17.4 (2.1)	16.4 (2.6)	15.6 (1.6)	15.8 (2.9)	17.1 (2.8)
	2-3	D	24.9 (5.7)	27.1 (7.1)	23.0 (2.1)	19.2 (5.3)	13.3 (3.7)	24.1	24.3 (3.9)	21.8 (1.7)
	3-6	B	16.6 (2.3)	17.9 (1.6)	18.0 (1.6)	14.8 (2.9)	13.2 (1.7)	13.4 (1.7)	14.3 (1.3)	14.1 (1.4)

En los balances de NT se encontró que para el 2002 la mayoría de los resultados fueron negativos, con excepción de la caja D y en el día 1 las cajas A y B; mientras que para el 2003 la mayoría resultaron positivos, excepto la caja D y el balance de toda la bahía en el día 1 (Figura 14).

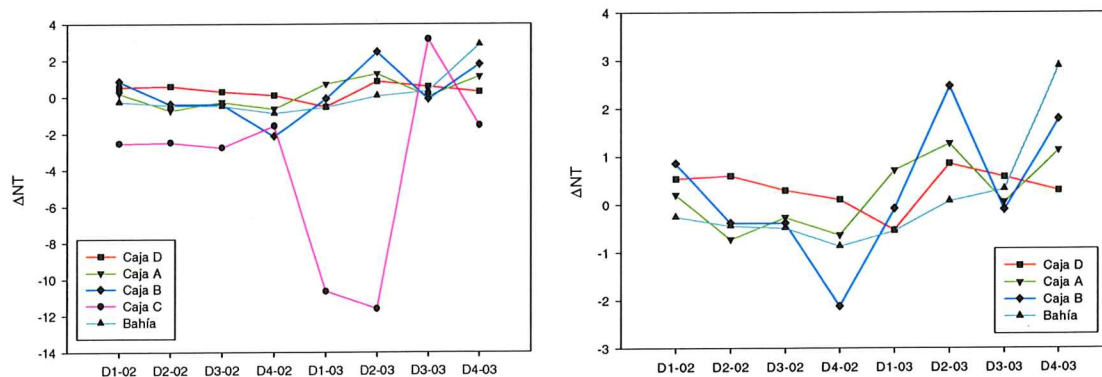


Figura 14. Gráfica de los resultados de los balances de NT ( $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.

### 6.2.6. Balances de COD

El COD en Bahía San Quintín muestra una clara tendencia a aumentar hacia los brazos internos y una relación directamente proporcional con la salinidad (Figura 15).

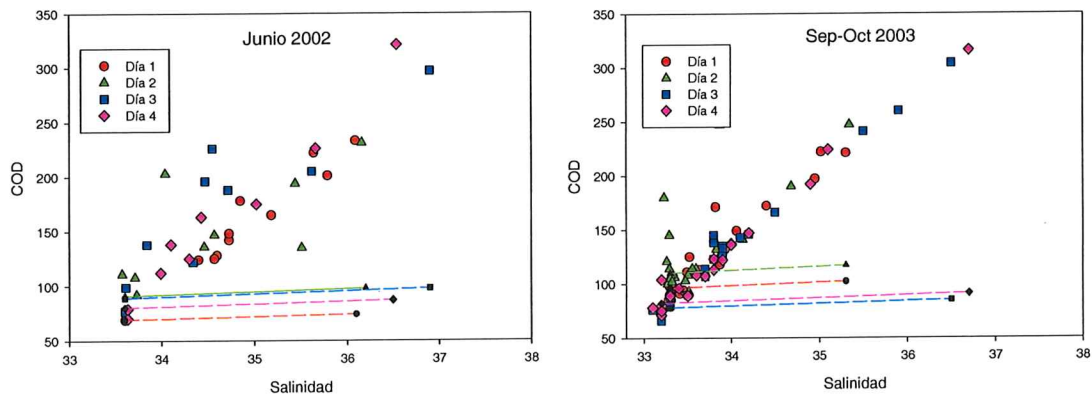


Figura 15. Diagrama de mezcla para COD ( $\mu\text{M}$ ) en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

Los valores promedio para cada caja confirman la tendencia de aumentar hacia los brazos internos (Tabla 8). Los promedios mas bajos se encontraron en la zona oceánica (con excepción de las días 2 y 3 del 2003) y fueron incrementando hacia la caja los brazos internos de la bahía, donde se encontraron los valores mas altos para las dos temporadas de muestreo.

Tabla 8. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar) para COD ( $\mu\text{M}$ ) en cada caja y para cada muestreo.

Nutriente	Número de muestra	Caja	D1-2002	D2-2002	D3-2002	D4-2002	D1-2003	D2-2003	D3-2003	D4-2003
COD	3-8	Océano	69 (28)	91 (15)	89 (13)	80 (9)	96 (10)	110 (17)	78 (11)	82 (11)
	3-8	C	138 (15)	131 (44)	143 (22)	119 (14)	96 (11)	102 (8)	93 (19)	104 (15)
	3-7	A	200 (25)	187 (35)	187 (36)	175 (51)	153 (38)	172 (60)	140 (16)	167 (39)
	1-3	D	264	322	268 (41)	283 (54)	222 (1)	252 (7)	268 (32)	316
	4-6	B	168 (29)	154 (26)	172 (45)	145 (20)	138 (23)	139 (25)	126 (18)	113 (7)

Los balances de COD resultaron positivos para las dos temporadas de muestreo y para cada una de las cajas (Figura 16). La caja C presentó a mayor variación, sin embargo esos resultados no son robustos debido a los pequeños gradientes de salinidad. La caja D en el 2002 varió desde 4 hasta  $10 \text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , mientras que para el 2003 varió desde 8 a  $11 \text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Para la caja A en el 2002 el intervalo fue de 4.5 a  $11.1 \text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , y para el 2003 de 8 a  $16 \text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . En la caja B se encontró mayor variación que en las otras cajas, para el 2002 el intervalo fue de 4 a  $15 \text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , y para el 2003 de 4 a  $20 \text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Los balances de toda la bahía como una sola caja variaron entre 7 y  $12 \text{mmoles m}^{-2} \text{d}^{-1}$  durante las dos temporadas de muestreo.

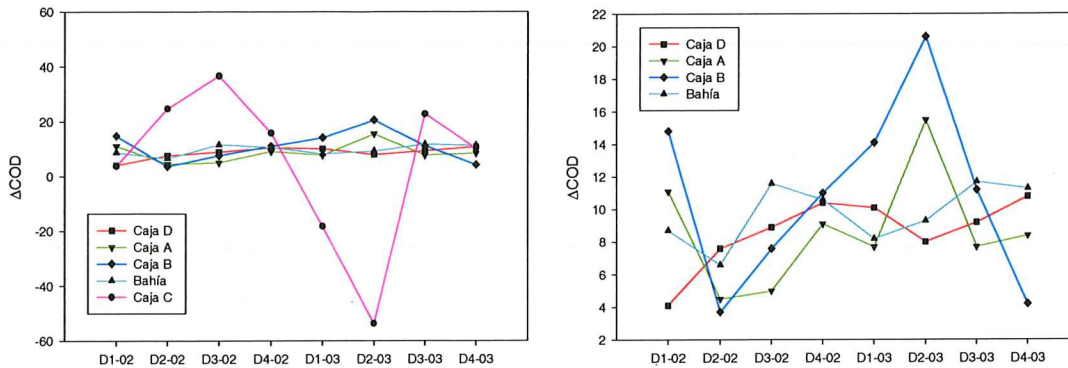


Figura 16. Gráfica de los resultados de los balances de COD ( $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) contra los días de muestreo para cada uno de los años. A la izquierda se muestran los resultados de todas las cajas y a la derecha se excluye la caja C para apreciar las demás cajas con detalle.

### 6.2.7. Razón C/N en la materia orgánica disuelta

La relación COD/NOD en Bahía San Quintín muestra diferentes tendencias en el 2002 y en el 2003 (Figura 17). En junio del 2002 se encontraron las menores razones C/N en el océano y aumentaron hacia los brazos internos. Se observó el valor máximo ( $\sim 18$ ) en Bahía Falsa (estación 29) el día 4, sin embargo, la mayoría de los valores mas altos se encontraron en Bahía San Quintín (cajas A y D) oscilando entre 10 y 13. En contraste en la temporada de septiembre-octubre del 2003 las razones mas altas se observaron en la región oceánica y en la caja C, con muchos valores superiores a 20 y un máximo de 70 encontrado en la estación 6 durante el día 2. Las razones C/N en las estaciones de las cajas A y D fueron relativamente constantes con valores cercanos a 10.

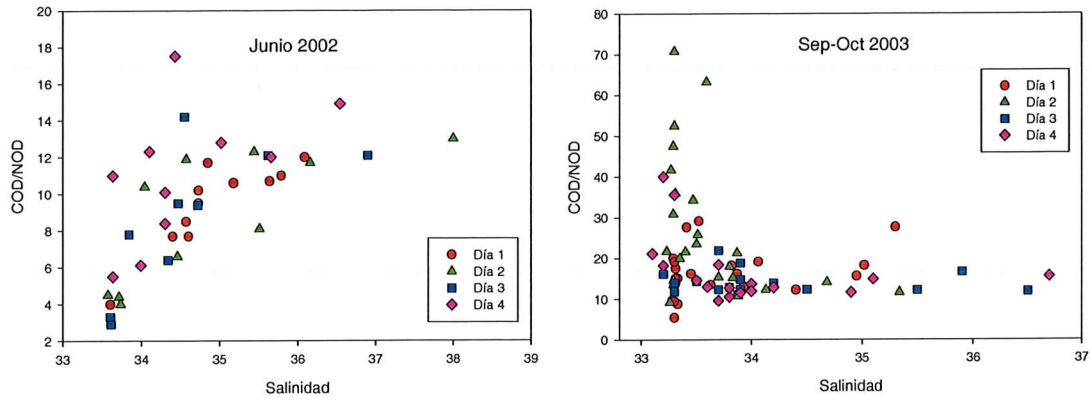


Figura 17. Distribución de la razón COD/NOD en Bahía San Quintín para Junio del 2002 (izquierda) y para Septiembre - Octubre del 2003 (derecha).

## 7. Discusión

Uno de los retos principales en este trabajo de tesis de licenciatura fue la implementación del método de análisis del NOD en muestras de agua de mar. Actualmente no existen técnicas para cuantificar directamente el NOD, por lo que los métodos para medir su concentración dependen de su cuantificación indirecta a partir de la determinación de la concentración del NT (nitrógeno total disuelto) y la determinación por separado del NID (la suma de las concentraciones de  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  y  $\text{NO}_2$ ). Esta aproximación combina los errores analíticos de los 3 análisis: NT,  $\text{NH}_4$  y  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ .

Los tres métodos que se usan comúnmente para obtener la completa oxidación de todos los constituyentes orgánicos a nitrógeno inorgánico son: digestión con persulfato y oxidación a  $\text{NO}_3$ , oxidación con luz ultravioleta a  $\text{NO}_3$  y oxidación con altas temperaturas a NO gas. En este trabajo se determinó el NT con el método de oxidación con persulfato, el cual se realizó en condiciones alcalinas por quintuplicado siguiendo el protocolo de Valderrama (1981). Para evaluar los porcentajes de recuperación del método en cada lote de muestras se incluyeron soluciones estándar de NOD preparadas con compuestos orgánicos nitrogenados puros, preparados con diferentes concentraciones. Los porcentajes de recuperación para la urea, el ácido glutámico y la glicina fueron satisfactorios (97-102%) para todas las concentraciones ( $r^2 = 0.99$ ; Figura 2). De acuerdo con Bronk *et al.* (2000) el porcentaje de recuperación varía de acuerdo con la composición del reservorio de NOD, es decir, el material refractario necesitará de

mayor eficiencia de oxidación que el material lábil. Dichos autores reportaron porcentajes de recuperación para diferentes estándares de NOD en agua dulce y en agua de mar, observándose recuperaciones similares a las obtenidas en este trabajo para los mismos compuestos.

Cabe mencionar que aunque los porcentajes de recuperación de los estándares fueron satisfactorios, fue necesario repetir el análisis de algunos lotes para obtener buena recuperación. Por razones aún desconocidas por nosotros no es raro que algún lote de muestras presente recuperaciones de los estándares menores al 80%, o que en un mismo lote, una o dos de las réplicas presenten valores extremos. Por esa razón, se recomienda que como en este estudio se realicen las determinaciones de cada muestra por quintuplicado así como incluir por lo menos, en cada lote, estándares de recuperación de 2 compuestos distintos.

### **7.1. Balances de agua y de sal**

Para calcular los balances de compuestos nitrogenados en Bahía San Quintín se dividió la bahía en 4 cajas de acuerdo a los gradientes de salinidad y a las características fisiográficas del sistema. Con base en dichas características Camacho-Ibar *et al.* (2003) dividieron originalmente la bahía en tres cajas. Sin embargo, tanto los valores elevados de salinidad como los de otras propiedades no conservativas (e.g. el NOD) indican que el extremo interno del brazo de Bahía San Quintín (caja D) debe tratarse como una caja

independiente al resto del brazo (caja A). Cada una de las cajas incluye alrededor de 5 estaciones de las cuales se obtiene un promedio y se espera que dicho promedio sea representativo de toda la caja. En ocasiones se encontraron estaciones con concentraciones muy diferentes a las demás estaciones, y en estos casos ese valor se eliminó para el cálculo del promedio para tener una concentración media representativa de la mayoría de las estaciones en la caja.

Bahía San Quintín se ubica en una región con un clima semidesértico (Ibarra-Obando *et al.*; 2001) por lo que es un sistema hipersalino, en el que la salinidad aumenta desde la boca hacia los brazos internos (Figura 4). Las condiciones hipersalinas son favorecidas por la alta evaporación, los escasos o nulos aportes de agua dulce y el relativamente tenue intercambio mareal entre la laguna y el océano. Las lluvias ocurren primordialmente en el invierno y son de baja intensidad. Aunque la precipitación anual acumulada para el 2002 fue de 46 mm y de 85 mm para el 2003, durante los periodos de muestreo la precipitación pluvial reportada por Comisión Nacional del Agua (comunicación personal) fue nula. En contraste, la evaporación acumulada mensual para junio del 2002 fue de 120 mm y para septiembre-octubre del 2003 fue de 115 mm. Una de las suposiciones que se hicieron al aplicar el modelo de LOICZ fue que el volumen del sistema no cambia con el tiempo y debido a que la evaporación es mayor que la precipitación es necesario conservar el volumen del sistema mediante un flujo residual ( $V_R$ ) que va desde el océano hacia el interior de la bahía. El  $V_R$  tanto para junio del 2002 como para septiembre-octubre del 2003 fue de  $175 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  para los balances de toda

la Bahía San Quintín. De acuerdo con Largier *et al.* (1997) la hipersalinidad es una característica típica de las cuencas Mediterráneas someras de las costas de California, caracterizadas por su morfología con un solo canal largo y angosto.

Con el balance de sal se puede determinar la magnitud de los flujos de agua provocados principalmente por las mareas ( $V_X$ ) en Bahía San Quintín; los balances de sal permiten determinar los flujos de los constituyentes que presentan comportamiento conservativo. LOICZ recomienda que para que el balance de sal sea robusto y los resultados sean confiables el gradiente de salinidad entre cada caja debe ser mayor a 0.3. La boca de Bahía San Quintín es una zona muy dinámica, de tal manera que en algunas ocasiones los gradientes de salinidad entre la caja C y el océano son muy pequeños y, en consecuencia, se obtuvieron valores de  $V_X$  relativamente altos (Tabla 2). Por ejemplo, para los días 1, 2 y 3 del 2003 los gradientes de salinidad entre la caja C y el océano fueron menores a 0.3 (Tabla 1) y los valores calculados de  $V_X$  variaron entre 41600 y 58200 x 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> (Tabla 2). Cuando los gradientes fueron mayores a 0.3 (en el 2002 y el día 4 del 2003),  $V_X$  presentó valores menores a 17100 x 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>. Los bajos gradientes de salinidad y consecuentes altos valores de  $V_X$  para 2003 nos hacen suponer que los balances de materiales calculados para la caja C a partir de estos datos no sean robustos.

Los tiempos de residencia ( $\tau$ ) de la bahía calculados con el modelo de una sola caja fueron mayores en junio del 2002 (de 13 a 21 días) que en septiembre-octubre del 2003

(de 8 a 15 días) (Tabla 2). En ambos periodos, y como es de esperar, los tiempos de residencia fueron menores durante mareas vivas y mayores durante mareas muertas.

## 7.2. Distribución y balances de $\text{NO}_3$

Con el balance de los constituyentes no conservativos se determinan los flujos netos internos, es decir, el balance refleja la diferencia entre las reacciones de consumo y las reacciones de producción de dicho constituyente dentro del sistema. Si el resultado del balance es positivo significa que el consumo del material fue menor que la producción, mientras que cuando el resultado es negativo indica que la cantidad de material que se produce dentro del sistema es menor a la que se consume. Ya que al aplicar el modelo se supuso un estado estacionario (i.e. que la concentración del constituyente no conservativo no cambia con el tiempo), para mantener dicha condición cuando el balance es negativo el sistema debe importar material de fuentes externas mientras que cuando el balance es positivo el sistema debe exportar dicho material (Gordon *et al.*, 1996).

Los diagramas de mezcla del  $\text{NO}_3$  para los dos periodos de muestreo (Figura 5) indican que en las estaciones correspondientes a las cajas C y B, existe una intensa remoción de este nutriente. Mientras que las muestras en el extremo oceánico con salinidades mas bajas ( $S < 33.6$ ) presentaron concentraciones de  $\text{NO}_3$  mayores que  $6 \mu\text{M}$  en ambos muestreos, y valores máximos cercanos a  $14 \mu\text{M}$  durante mareas vivas (día 4) en junio

de 2002, antes de alcanzar una  $S = 34$  cerca de la entrada en el interior de la bahía el  $\text{NO}_3$  decrece a valores menores de  $3 \mu\text{M}$ . Ya que el sistema es hipersalino y las salinidades incrementan hacia los extremos internos, el hecho de que las concentraciones de  $\text{NO}_3$  decrezcan hasta valores menores que  $1 \mu\text{M}$  en la caja D indica que a lo largo de toda la bahía existe remoción de este constituyente.

Las tendencias antes descritas indican que el océano abastece a Bahía San Quintín con  $\text{NO}_3$ , particularmente durante periodos de mareas vivas (notar en la Figura 5 las concentraciones altas de  $\text{NO}_3$  en el océano durante el día 4 de 2002 y el día 1 en 2003), pero tan pronto entra a la bahía el agua rica en nitratos, los productores primarios que habitan la caja C remueven la mayoría de este constituyente de la columna de agua. Camacho-Ibar *et al.* (2003) estimaron tasas de producción primaria fitoplanctónica para el área de la caja C de alrededor de  $100 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Para sostener estas tasas de fijación de carbono, y suponiendo que el fitoplancton asimila C y N en una proporción de Redfield (i.e. una razón C:N de 6.6), existe una demanda de  $\text{NO}_3$  de la comunidad fitoplanctónica del orden de  $15 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Ya que existen otros productores primarios que demandan nitrógeno inorgánico de la columna de agua en la región de la boca, particularmente por parte de la macroalga *Ulva spp.*, es de esperar que en esta zona de la laguna exista una remoción intensa de NID. También debe existir una alta demanda por NID hacia el interior del brazo de Bahía San Quintín ya que esta zona es la de mayor cobertura del pasto *Zostera marina* (cubriendo alrededor del 70% del brazo; Ward *et al.*, 2003) por lo que Camacho-Ibar *et al.* (2003) estiman una tasa de producción

primaria de la comunidad del orden de  $180 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . El hecho de que la magnitud de los flujos no conservativos de  $\text{NO}_3$  en las cajas A y D sea comparativamente pequeña mas que reflejar una demanda baja de este nutriente indica que este constituyente es escaso en la columna de agua ( $< 1 \text{ } \mu\text{M}$ ). Los pastos sobreviven en esta zona, en condición aparentemente saludables (Muñiz-Salazar, 2004), ya que, en contraste con el fitoplancton o la Ulva, esta macrofita adquiere la mayoría de su cuota de nitrógeno del agua intersticial a través de las raíces y rizomas mas que por las hojas a partir de la columna de agua suprayacente.

### **7.3. Distribución y balances de $\text{NH}_4$**

Los patrones de distribución espacial a lo largo de la bahía no fueron claros en el caso del  $\text{NH}_4$  (Figura 7) como sí lo fueron para el  $\text{NO}_3$  (Figura 5). Sin embargo, se pueden apreciar en los diagramas de mezcla algunos rasgos que se pueden esperar para esta especie del N. Dentro de cada periodo durante las mareas vivas las muestras oceánicas presentan concentraciones menores que durante las mareas muertas, tendencia contraria al  $\text{NO}_3$ . Por ejemplo, durante 2003 los días 1 y 2 presentaron máximos oceánicos de  $\text{NO}_3$  mientras que los días 3 y 4 presentaron los máximos de  $\text{NH}_4$ . Además, se observó que existió una mayor acumulación de  $\text{NH}_4$  en toda la bahía durante el muestreo de septiembre-octubre del 2003 en comparación con junio de 2002. Estas observaciones sugieren que durante primavera-verano existen aportes de nitrógeno “nuevo” (nitratos) que pueden favorecer la producción primaria en el sistema ya que las condiciones

oceánicas durante esta época de surgencias favorecen la presencia del N oxidado en la zona oceánica como se ha reportado en latitudes mas altas en las costas de California (Pennington y Chavez, 2000). En contraste, a finales de verano y principios de otoño probablemente existe menos nitrato en el entorno oceánico por la disminución de la intensidad de las surgencias (Pennington y Chavez, 2000) por lo que la inyección de este nutriente hacia la bahía puede disminuir. Paradójicamente, las biomásas de los productores primarios, particularmente de *Zostera marina*, suelen ser altas en San Quintín a finales de verano (Cabello-Pasini *et al.*, 2003; Poumian-Tapia e Ibarra-Obando, 1999), por lo que la comunidad de productores primarios muy probablemente sostiene sus requerimientos de N con una contribución importante de nitrógeno reciclado (i.e.  $\text{NH}_4$ ). Un contraste mas claro entre periodos de muestreo se puede observar con los balances de una sola caja (Figura 8). Durante junio de 2002 dichos balances fueron negativos en la mayoría de los casos y con una magnitud hasta de  $-0.6 \text{ mmol NH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , mientras que durante septiembre-octubre de 2003 la mayoría de los flujos fueron positivos y con un máximo de  $+0.6 \text{ mmol NH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . En general, la acumulación de amonio en la columna de agua de Bahía San Quintín refleja la intensa interacción entre los sedimentos y la columna de agua, ya que se espera que en los primeros se lleve a cabo la mayoría de la remineralización de la materia orgánica dentro del sistema. De hecho, los sedimentos de bahía San Quintín pueden aportar  $\text{NH}_4$  a la columna de agua a razones promedio tan altas como  $2.7 \text{ mmol NH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Ibarra-Obando *et al.*, 2004), valores mas altos que los flujos netos de  $\text{NH}_4$  durante el verano observados en este estudio.

#### **7.4. Balances de NID**

Los balances de NID para ambos muestreos (Figura 10) indican que, en general, Bahía San Quintín es un consumidor neto de nitrógeno inorgánico. Este resultado es consistente con lo previamente reportado para este sistema por Camacho-Ibar *et al.* (2003), así como para otros ecosistemas costeros influenciados por surgencias como es el caso de la Bahía de Tomales en California (Smith y Hollibough, 1997) y la Ría de Arousa en España (Alvarez-Salgado *et al.*, 1996).

#### **7.5. Distribución y balances de NOD**

En contraste con el  $\text{NO}_3$ , en los diagramas de mezcla del NOD se observa una adición de este material al interior de la bahía. Si bien las concentraciones de NOD durante el 2002 son mayores que en el 2003 (Figura 11), en ambos periodos el NOD contribuye en mayor proporción que el NID (Figura 9) al reservorio de NT (Figura 13). Este contraste es particularmente notorio en las cajas A y B, en las que el NID promedio no excede  $2.5 \mu\text{M}$  (Tabla 5) durante el 2002, mientras que el NOD promedio presenta valores mayores que  $14 \mu\text{M}$  y hasta de  $26 \mu\text{M}$  (Tabla 6). Una revisión reciente sobre las concentraciones de NOD en sistemas estuarinos (ver Berman y Bronk, 2003) indica que es común que el contenido de NOD sea mayor que el contenido de NID en ecosistemas costeros semicerrados. Además, las concentraciones aparentemente altas de NOD observadas para Bahía San Quintín, típicamente mayores que  $5 \mu\text{M}$  y con frecuencia mayores que

15  $\mu\text{M}$ , también son comunes en este tipo de ambientes costeros. Por ejemplo, aunque para Bahía de Tomales el intervalo de concentraciones de NOD fue de 6 a 13  $\mu\text{M}$ , para el North Inlet (Carolina del Norte) el intervalo reportado es de 18 a 31  $\mu\text{M}$  (Berman y Bronk, 2003).

Al comparar las concentraciones promedio de NOD en el océano y la caja C (Tabla 6) se nota que, en contraste con las mareas muertas, durante las mareas vivas más intensas (día 3 del 2002 y días 1 y 2 del 2003) el océano puede aportar NOD hacia la región de la boca de la bahía. Simultáneamente, esta caja C puede recibir aportes de las cajas internas convirtiéndose en un sumidero no únicamente de NID sino también de NOD. Esta condición se evidencia más claramente en el diagrama de mezcla del NT (Figura 13), particularmente durante 2002. A pesar de lo anterior, los balances de NOD para el modelo de una sola caja (Figura 12) indican que la bahía, como un todo, es una fuente de NOD hacia el océano adyacente. Probablemente las principales fuentes autóctonas del NOD incluyen la exudación del fitoplancton, de los pastos, de las macroalgas y de las bacterias, así como la muerte celular o lisis viral, y pastoreo y excreciones del micro y macrozooplancton (Berman y Bronk, 2003). Algunos de los principales sumideros de NOD en este sistema pueden ser la asimilación bacteriana, la asimilación por fitoplancton y la descomposición fotoquímica (Berman y Bronk, 2003). También se ha reportado que en ecosistemas costeros someros los sedimentos pueden ser una fuente importante de NOD hacia la columna de agua (Burdige y Zheng, 1998; Lomstein *et al.*, 1998). Por ejemplo, Lomstein *et al.* (1998) reportaron para aguas costeras someras de

Dinamarca un flujo de NOD desde los sedimentos hacia la columna cercano al doble del flujo encontrado para NID. Middleboe et al. (1998) sugieren que incluso los flujos sedimentarios de NOD hacia la columna de agua pueden ser subestimados debido a la rápida asimilación bacteriana de NOD en la columna de agua.

#### **7.6. Variaciones temporales de la composición del nitrógeno disuelto**

Durante junio de 2002 se presentó una mayor acumulación de nitrógeno total en Bahía San Quintín (Figura 13) debido a que tanto el NOD como los  $\text{NO}_3$  fueron más abundantes en este periodo en comparación con septiembre-octubre de 2003. La única especie nitrogenada que incrementó hacia septiembre-octubre de 2003 fue el  $\text{NH}_4$  que, como se indicó anteriormente, sugiere que a finales de verano esta laguna costera mantiene su producción primaria con base en una mayor proporción de nitrógeno reciclado.

De hecho, la relación C/N en el material orgánico disuelto (Figura 17) también sugiere que existen cambios estacionales importantes en la calidad de la materia orgánica disuelta en este sistema. En junio del 2002 se observaron en la zona oceánica valores C/N entre 2 y 6 lo que indica que el material orgánico disuelto es muy rico en N; estas razones bajas sugieren que este material oceánico es potencialmente lábil ya que típicamente las bacterias marinas presentan mayores razones de producción cuando se alimentan con materia orgánica con razones C/N bajas (Jorgensen *et al.*, 1994). Estas

bajas razones son cercanas a la relación de Redfield ( $C/N = 6.6$ ) por lo que es posible que la fuente de dicha materia orgánica disuelta sea el fitoplancton oceánico. Para el mismo periodo hacia el interior de las cajas A y D esta razón aumentó hasta 12-14, lo cual sugiere que la fuente principal de COD en esta zona de la bahía son los pastos marinos cuya razón C/N típica es  $\sim 15$  (ej. ver composición C/N para *Zostera marina* reportada por Fourqran *et al.* (1997). En septiembre-octubre del 2003 la razones C/N en el océano y en la boca de la bahía fueron muy altas, con máximos para cada día de  $C/N=30$  el día 1,  $C/N=70$  el día 2,  $C/N=20$  el día 3 y  $C:N=40$  el día 4. Esta observación indica que la materia orgánica disuelta en la zona marina es aparentemente “vieja” ya que su contenido de N es escaso. En otras palabras, los aportes recientes de materia orgánica disuelta en el océano son escasos posiblemente debido a la baja producción primaria fitoplanctónica asociada con los bajos aportes de nitrógeno nuevo (i.e.  $NO_3$ ). Sin embargo, hacia el interior de Bahía San Quintín las razones C/N se mantuvieron entre 10 y 20. Esto posiblemente se debe a que los pastos marinos a finales de verano siguen aportando (directa o indirectamente) materia orgánica disuelta ya que su biomasa y tasas de producción primaria son altas en ese periodo (Poumian Tapia e Ibarra-Obando, 1999), además que estas macrofitas no dependen tanto del contenido de  $NO_3$  en la columna de agua ya que toman la mayoría del NID que requieren desde los sedimentos.

## 8. Conclusiones y recomendaciones

La implementación del método para el análisis de NOD en muestras de agua de mar fue satisfactoria ya que los porcentajes de recuperación de estándares puros fueron cercanos al 100%. Ya que algunas de las réplicas durante las digestiones con persulfato pueden presentar valores anómalos, es recomendable realizar los análisis por quintuplicado y con la inclusión de estándares de recuperación en cada lote.

El océano abastece permanentemente a Bahía San Quintín con N nuevo (i.e.  $\text{NO}_3$ ), aunque con mayor intensidad durante periodos de mareas vivas y en la época de las surgencias más intensas (primavera-verano). Tan pronto como este N entra a al sistema es consumido de manera intensa por los productores primarios en la región de la boca de la bahía, generando una escasez de esta especie nitrogenada en el interior del brazo Este.

En periodos donde el N nuevo es mas escaso, es decir, durante mareas muertas y particularmente a finales de verano, el  $\text{NH}_4$  se acumula debido a la intensa interacción entre la columna de agua y los sedimentos que proveen N reciclado.

Aunque existen días en los que el océano puede aportar NOD hacia la sección de la boca de Bahía San Quintín, la tendencia general de esta laguna costera es a exportar NOD como ocurre permanentemente con el COD.

Si bien los balances de una caja indican que Bahía San Quintín es una exportadora neta de NOD hacia el mar adyacente, esta exportación no balancea totalmente la importación neta de NID. Por lo tanto, el balance global de NT disuelto indica que, en términos generales, Bahía San Quintín es un sumidero de N posiblemente vía el proceso de desnitrificación.

## 9. Referencias

Agusti S., Satta M. P., Benavent E. 1998. Dissolved esterase activity as a tracer of phytoplankton lysis: evidence of high phytoplankton lysis rates in the northeastern Mediterranean. *Limnol. Oceanogr.* 43:1836-1849.

Aguirre-Muñoz, A., R. W. Buddemeier, V. F. Camacho-Ibar, J. D. Carriquiry, S. E. Ibarra-Obando, B. Massey, S. V. Smith y F. Wulff. 2001. Sustainability of coastal resources in San Quintín, México. *Ambio.* 30,142-149.

Alvarez-Borrego, J y S. Alvarez-Borrego. 1982. Temporal and spatial variability of temperature in two coastal lagoons. *CalCOFI Reports XXIII*, 188-197.

Alvarez-Salgado, X. A., G. Rosón, F. F. Rozón, F. F. Pérez, F. G. Figueiras, and A. F. Ríos. 1996. Nitrogen cycling in an estuarine upwelling system, the Ría de Arousa (NW Spain). II Spatial differences in the short-time-scale evolution of fluxes and net budgets. *Marine Ecology Progress Series.* 135: 275-288.

Antia N. J., Harrison P. J., Oliveira L. 1991. Phycological reviews: the role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology, and ecology. *Phycologia* 30: 1-89.

Aveytua-Alcazar, Leslie. 2002. Carbono orgánico disuelto en Bahía San Quintín, Baja California. Tesis de maestría en oceanografía costera. Universidad Autónoma de Baja California. México.

Bakum, A. y C. S. Nelson. 1977. Climatologic of upwelling related processes off Baja California. CalCOFI Reports 19: 107-127.

Berman, T. 2001. The role of DON and the effect of N:P ratios on occurrence of cyanobacterial blooms: implications from the outgrowth of *Aphanizomenon* in Lake Kinneret. Limnol. Oceanogr. 46: 443-447.

Berman, T. y D. A. Bronk. 2003. Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. Aquatic Microbial Ecology. 31: 279-305.

Bronk, D. A., Glibert P. M., Ward B. B. 1994. Nitrogen uptake, dissolved organic nitrogen release, and new production. Science 265: 1843-1846.

Bronk D. A. y Ward B. B. 1999. Gross and net nitrogen uptake and DON release in the euphotic zone of Monterey Bay, California. Limnol. Oceanogr. 44: 573-585.

Bronk, D. A., Lomas M., Glibert P. M., Schukert K. J., Sanderson M. P. 2000. Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfato, UV and high temperature oxidation method. *Marine Chemistry* 69: 163-178.

Bronk, D. A. 2002. Dynamics of organic nitrogen. In: Hansell DA, Carlson CA (eds). *Biogeochemistry of marine dissolved matter*. Academic Press, San Diego. P 153-247.

Burdige, D. J. And S. Zheng. 1998. The biogeochemical cycling of dissolved organic nitrogen in estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1796-1813.

Cabello-Pasini, A., R. Muñiz-Salazar y D. H. Ward. 2003. Annual variations of biomass and photosynthesis in *Zostera marina* at its southern end of distribution in the North Pacific. *Aquatic Botany*. 76: 31-47.

Camacho-Ibar, V. F., J. D. Carriquiry y S. V. Smith. 2003. Non-conservative P and N Fluxes and Net Ecosystem Production in San Quintín Bay, México. *Estuaries* 26: 1220-1237.

Diaz F. Y Raimbault P. 2000. Nitrogen regeneration and dissolved organic nitrogen release during spring in a NW Mediterranean coastal zone (Gulf of Lions): implications for the estimation of new production. *Marine Ecology Progress Series*. 197: 51-65.

Farfan, B. C. y S. Alvarez-Borrego. 1983. Variability and fluxes of nitrogen and organic carbon at the mouth of a coastal lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 17, 599-612.

Fourqurean, J. W., T. O. Moore, B. Fry, J. T. Hollibaugh. 1997. Spatial and temporal variation in C:N:P ratios,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{16}\text{C}$  of eelgrass *Zostera marina* as indicators of ecosystem processes, Tomales Bay, California, USA. *Marine Ecology Progress Series*. 157: 147-157.

Fuhrman, J. A. 1999. Marine viruses and their biogeochemical and ecological effects. *Nature*. 399: 541-548.

Garrison, Tom. 1998. *Oceanography*. Brooks Cole. USA

Gobbler C. J., Hutchins D. A., Fisher N. S., Coper E. M., Sañudo-Wilhelmy S. A. 1997. Release and bioavailability of C, N, P, Se, and Fe following viral lysis of a marine Chrysophyte. *Limnol. Oceanogr.* 42: 1492-1504.

Gordon, Jr., D. C., P. R. Boudreau, K. H. Mann, J.-E. Ong, W. L. Silvert, S. V. Smith, G. Wattayakorn, F. Wulff y T. Yanagi. 1996. *LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines*. LOICZ /R&S/95-5. Land Ocean Interaction in the Coastal Zone, Texel, The Netherlands.

Ibarra S. E., V. F. Camacho-Ibar, J. D. Carriquiry, and S. V. Smith. 2001. Upwelling and lagoonal ecosystems of the dry Pacific Coast of Baja California. *Ecological Studies*, 144: 315-330.

Ibarra-Obando, S. E., S. V. Smith, M. Poumian-Tapia, V. F. Camacho-Ibar, J. D. Carriquiry y M. Montes-Hugo. En Prensa. Benthic metabolism in San Quintin Bay, Baja California, Mexico. *Marine Ecology Progress Series*.

Jackson G. A. y Williams P. W. 1985. Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling. *Deep-Sea Res.* 32: 223-235.

Jorgensen, N. O. G., N. Kroer, and R. B. Coffin. 1994. Utilization of dissolved nitrogen by heterotrophic bacterioplankton: effect of substrate C/N ratio. *Appl Environ. Microbiol.* 60:4124-4133.

Lara-Lara, J. R., S. Alvarez-Borrego y L. F. Small. 1980. Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 11, 613-637.

Largier, J. L., J. T. Hollibaugh, and S. V. Smith. 1997. Seasonally hypersaline estuaries in Mediterranean-climate regions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 45:789-797.

Lewitus A. J., Koepfler E. T., Pigg R. J. 2000. Use of dissolved organic nitrogen by a salt marsh phytoplankton bloom community. Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Adv. Limnol. 55: 441-456.

Lomstein, B. A., A. G. U. Jensen, J. W. Hansen, J. B. Andreasen, L. S. Hansen, J. Berntsen, and H. Kunzendorf. 1998. Budgets of sediment nitrogen and carbon cycling in the shallow water of Knebel Vig, Denmark. Aquat. Micro. Ecol. 14: 69-80.

Middelboe, M., N. Kroer, N. O. G. Jorgensen, and D. Pakulski. 1998. Influence of sediment on pelagic carbon and nitrogen turnover in a shallow Danish Estuary. Aquat. Microb. Ecol. 14:81-90.

Millan-Nuñez, R., S. Alvarez-Borrego y D. M. Nelson. 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.

Muñiz-Salazar, Raquel. 2004. Caracterización fisiográfica, bioquímica y genética de las poblaciones mexicanas del pasto marino *Zostera marina*. Tesis de doctorado en oceanografía costera. Universidad Autónoma de Baja California.

Nixon, S. W. & Lee, V. 1982. The flux of carbon, nitrogen and phosphate between coastal lagoons and offshore waters. In: Coastal Lagoons Research, Present and Future. UNESCO Technical paper in Marine Science 33, 325-348.

Ouverney C. C., Fuhrman J. A. 2000. Marine planktonic archaea take up amino acids. Appl. Environ. Microbiol. 66: 4829-4833.

Pennington, J. T. y F. P. Chavez. 2000. Seasonal fluctuations of temperature, salinity, nitrate, chlorophyll and primary production at station H3/M1 over 1989-1996 in Monterey Bay, California. Deep-Sea Research II. 47: 947-973.

Pernetta J. C. y I. D. Milliman, 1995. Global Change IGBP Report No. 33 Implementation Plan.

Poumian-Tapia, M. y S. E. Ibarra-Obando. 1999. Demography and biomass of the seagrass *Zostera marina* in a Mexican Coastal Lagoon. Estuaries. 22: 837-847.

Smith, S. V. y T. Hollibaugh, 1997. Annual cycle and interannual variability of ecosystem metabolism in a temperate climate embayment. Ecological Monographs 67, 509-533.

Sharp, J. H., 1983. The distribution of inorganic nitrogen and dissolved and particulate organic nitrogen in the sea. In: Carpenter, E. J., Capone, D. G. (Eds.), Nitrogen in the Marine Environment. Plenum, pp. 124-138.

Tranvik L. J., Sherr E. B., Sherr B. F. 1993. Uptake and utilization of "colloidal DOM" by heterotrophic flagellates in seawater. Marine Ecology Progress Series. 92: 301-309.

Valderrama J. C., 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. Marine Chemistry 10: 109-122.

Yañez-Arancibia, A., A. L. Lara-Domínguez and D. Pauly. 1994. Coastal lagoons as fish habitats p. 363-376. In B. Kjerfve (ed.), Coastal Lagoon Processes. Elsevier, Amsterdam.