

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

**FLUORESCENCIA NATURAL Y PRODUCTIVIDAD
PRIMARIA EN EL PACÍFICO MEXICANO**

TESIS
MAestrÍA EN CIENCIAS

ERNESTO GARCÍA MENDOZA

Ensenada, Baja California, México, agosto de 1994

RESUMEN de la Tesis de Ernesto Garcia Mendoza presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en OCEANOLOGIA con opción en ECOLOGIA MARINA. Ensenada, Baja California, México. Agosto de 1994.

FLUORESCENCIA NATURAL Y PRODUCTIVIDAD PRIMARIA
EN EL PACIFICO MEXICANO

Resumen aprobado por:



Dr. Helmut Maske

Director de tesis

Se presenta la comparación entre la fluorescencia de la clorofila *a* estimulada por la luz de sol (fluorescencia natural; F_f), medida mediante un sensor de radiancia ascendente (L_u) y productividad primaria (F_c) determinada por la incorporación de ^{14}C *in situ*, en aguas del Pacífico Mexicano, particularmente en la Corriente de California (cerca de la Bahía de Todos Santos) y Cuenca Delfín (parte norte del Golfo de California) en 9 y 8 muestreos respectivamente para el período de abril de 1992 a enero de 1994, además del Golfo de California durante el mes de abril de 1992 (crucero MOCE2). Se realizaron algunas pruebas que nos indicaron la variabilidad y precisión de los métodos utilizados. Para el método de incorporación de ^{14}C . Al utilizar filtros de fibra de vidrio (GF/F) para la recolección del material particulado después de la incubación se obtuvo una F_c aproximadamente 6% mayor que con filtros de membrana de acetato de celulosa (GN-6), debido probablemente a la adsorción de material orgánico disuelto por los filtros GF/F, que se produce por exudación del fitoplancton o debido al probable rompimiento de la células durante la filtración, en general el método de medición de F_c mediante ^{14}C presenta una precisión de un 10% aproximadamente, con la mayor variabilidad en el manejo de las muestras. Con respecto al método de medición de F_f se determinó la estimación cuantitativa de la atenuación de la señal de fluorescencia (a_{F_f}) desde su origen al sensor, en base a la descripción del espectro de la emisión de la fluorescencia de la clorofila *a*, así como al de la absorción debido al agua y coeficiente específico de la absorción de la clorofila *a* en la banda de emisión de la F_f , se obtuvo un valor de la atenuación de la señal de fluorescencia de $a_{F_f} = 0.709 + 0.019C_{la}$. También se determinó la profundidad abajo del sensor donde se esta originando la señal de fluorescencia mediante simulaciones numéricas considerando diferentes comportamientos de

la concentración de clorofila *a* (Cla), se obtuvo que existía un 20% de cambio de la profundidad en la cual se origina el 50% de la señal integrada (0.8 m, Cla constante) al aumentar o disminuir la Cla con la profundidad. Se determinó asimismo, hasta que profundidad existía una contribución significativa de la dispersión hacia atrás de la luz de sol L_{ub} , mediante el uso de una placa difusora de teflon colocada abajo del sensor de L_u , a los 6m se obtuvo una contribución de L_{ub} a la señal de L_u de aproximadamente un 5% y a mayor profundidad esta es despreciable.

Comparando la F_c y F_f se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.8, la relación entre estas variables no se puede explicar mediante un modelo lineal debido a que la razón entre las eficiencias cuánticas para fotosíntesis y fluorescencia (ϕ_c/ϕ_f) no es constante, ya que el cambio de ϕ_c esta relacionado con la irradiancia *in situ*. De acuerdo a la relación propuesta por Chamberlain et al. (1990) para describir el cambio de esta razón con respecto a la irradiancia, se obtuvo un valor de la ϕ_c/ϕ_f máxima de 1.7 C foton⁻¹ y de la irradiancia cuando la razón es la mitad del máximo (K_{ct}) de 1.20 μ moles cuanta m⁻² s⁻¹. No se pudo establecer si existía diferencias significativas de las constantes empíricas entre zonas de muestro debido a la falta de datos. La ϕ_c/ϕ_f no presenta ninguna relación respecto a la temperatura. Comparando la F_c calculada mediante la medición de F_f , tomando en cuenta el cambio de ϕ_c/ϕ_f respecto a la irradiancia, contra F_c medida se obtiene aproximadamente un 80% de la variación explicada mediante una regresión lineal. Un 10% o más de la variabilidad no explicada se puede atribuir a la variabilidad causada por errores en los métodos usados y el otro 10% se puede atribuir a cambios de la eficiencias cuánticas con otras variables. En general, el uso de la medición de F_f para estimar F_c en aguas mexicanas se presenta como un método atractivo en cuanto a su rapidez y facilidad de manejo, lo que implica una mayor resolución espacial y temporal de la determinación de la productividad primaria.

ABSTRACT

Solar stimulated fluorescence of chlorophyll *a* (natural fluorescence, F_f), measured with an upwelling radiance (L_u) sensor, and primary productivity (F_c), measured by short-term *in situ* ^{14}C incorporation, were compared in Mexican Pacific Waters. Samples were taken at stations in the California Current (near Todos Santos bay, 9 time points), in the Cuenca Delfin (northern part of California Gulf, 8 time points), between April 1992 and January 1994 and during a cruise in the Gulf of California, April 1992. The precision and accuracy of the methods were investigated: The effect of metal contamination on ^{14}C incorporation by comparison of samples with and without EDTA addition. No significant differences ($0.2 < P < 0.5$) between these treatments were found. The use of inorganic glass fiber filters. (GF/F) in comparison with polycarbonate filters, the results of the ^{14}C method showed 6% higher incorporation with the former. The higher values are due to adsorption of dissolved organic material produced by phytoplankton onto the GF/F filters surface. The coefficient of variation of the ^{14}C method is estimated to be 10%. The attenuation of the fluorescence emission on its path toward the sensor was calculated for the optical band width of the upwelling radiance sensor from the spectra of fluorescence emission, water absorption and specific chlorophyll *a* absorption. The calculation yielded an attenuation of the fluorescence emission: $a_{F_f} = 0.709 + 0.019 \text{ Cla}$, Cla: chlorophyll concentration. The depth below the sensor where the natural fluorescence received by the sensor originates was determined by numerical simulations. The depth interval below the sensor above which 50% of the measured L_u originated was found to be 0.8 m for constant vertical Cla. This depth interval changed only 20% in the case when Cla increased or decreased with depth. A Teflon diffuser 0.3m beneath the L_u sensor was used to estimate the amount of elastically backscatter light and the depth at which the backscattered sunlight L_{ub} contributes significantly to the L_u signal. The results shows that above 6 m the contribution of L_{ub} is more than 5% of the received L_u signal in mesotrophic waters.

A comparison of F_c and F_f yields a correlation coefficient of 0.8. Both parameters do not show a linear relationship because the ratio of the quantum yield photosynthesis to fluorescence (ϕ_c/ϕ_f) changes with *in situ* irradiance. This change is due to a change of quantum yield of carbon assimilation (ϕ_c). If the non-linear relationship between ϕ_c/ϕ_f and irradiance as proposed by Chamberlain et al. (1990) is used, then the data yield the following parameters: The maximum quantum yield ratio, $(\phi_c/\phi_f)_{\max} = 1.7 \text{ C photon}^{-1}$ and the half maximum constant, $K_{cf} = 1.20 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. From the data it could not be determined if these parameters change in the different sampling locations. No significant change of ϕ_c/ϕ_f with *in situ* temperature was found. Using the above parameters to calculate F_c from F_f and comparing it to the measured F_c about 80% of the variability can be explained. 10% of the unexplained variability is due to the ^{14}C method, the other unexplained 10% should be due to variations in the quantum yield ratios. The natural fluorescence method is reasonably accurate to estimate primary production in Mexican pacific waters and has the advantages that it is easy to operate, fast and allows for a high spatial and temporal resolution.

TESIS DEFENDIDA POR: **ERNESTO GARCIA MENDOZA**

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:



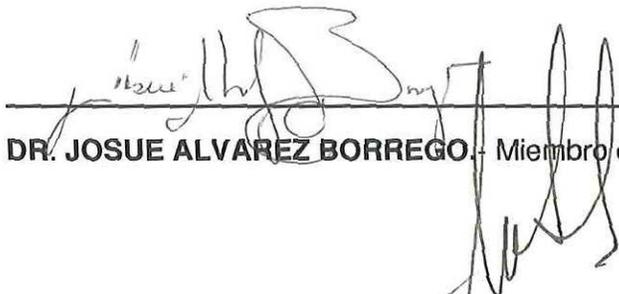
DR. HELMUT MASKE.- Director del Comité



DR. SAUL ALVAREZ BORREGO.- Miembro del Comité

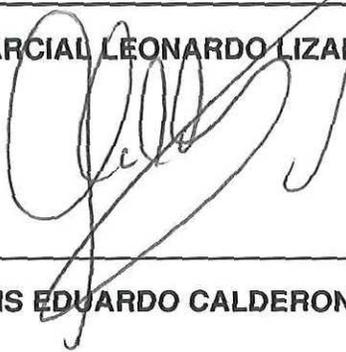


DR. ROBERTO IGLESIAS PRIETO.- Miembro del Comité



DR. JOSUE ALVAREZ BORREGO.- Miembro del Comité

DR. MARCIAL LEONARDO LIZARRAGA PARTIDA.- Jefe Depto. Ecología



DR. LUIS EDUARDO CALDERON AGUILERA.- Director de Estudios de Posgrado

31 DE AGOSTO DE 1994

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE EDUCACION
SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE OCEANOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ECOLOGIA

FLUORESCENCIA NATURAL Y PRODUCTIVIDAD PRIMARIA
EN EL PACIFICO MEXICANO

TESIS

Que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para
obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, presenta:

ERNESTO GARCIA MENDOZA

Ensenada, Baja California. Agosto de 1994

CONTENIDO

	<u>Página</u>
I INTRODUCCION	1
I.1 Teoría básica de la fluorescencia natural.	4
II MATERIALES Y METODOS	9
II.1 Medición de la productividad primaria.	12
II.1.1 Comparación de la productividad primaria con diferentes tratamientos.	14
II.1.1.1 Efecto de la contaminación de las muestras por metales pesados.	14
II.1.1.2 Efecto de la radiación ultravioleta (UV) en la incorporación de ¹⁴ C.	14
II.1.1.3 El uso de dos diferentes tipos de filtros.	15
II.2 Fluorescencia natural.	15
III RESULTADOS	17
III.1 Productividad primaria.	17
III.1.1 Corriente de California.	17
III.1.2 Cuenca Delfín (parte norte del Golfo de California).	21
III.3 Golfo de California (crucero MOCE2).	25
III.1.4 Comparación de la productividad primaria con diferentes tratamientos.	26
III.2 Fluorescencia natural.	30
III.2.1 Problemas potenciales del método de fluorescencia natural.	30
III.2.1.1 Estimación cuantitativa de la atenuación de la señal de fluorescencia desde su origen al sensor.	30

III.2.1.2 Profundidad abajo del sensor donde se está originando la señal de fluorescencia.	33
III.2.1.3 Contaminación de la señal de radiancia ascendente por la dispersión elástica de la luz de sol.	38
III.3 Comparación entre los dos métodos.	45
IV DISCUSIONES	59
IV.1 Productividad primaria.	59
IV.1.1 Corriente de California.	59
IV.1.2 Cuenca Delfín.	61
IV.1.3 Golfo de California (cruce MOCE2).	63
IV.1.4 Comparación de la productividad primaria con diferentes tratamientos.	64
IV.1.4.1 Efecto de la contaminación de las muestras por metales pesados.	64
IV.1.4.2 Efecto de la radiación ultravioleta (UV) en la incorporación de ^{14}C .	65
IV.1.4.3 El uso de dos diferentes tipos de filtros.	67
IV.1.5 Exactitud y precisión del método de productividad primaria.	67
IV.2 Fluorescencia natural.	72
IV.2.1 Problemas potenciales del método de fluorescencia natural.	72
IV.2.1.1 Estimación cuantitativa de la atenuación de la señal de fluorescencia.	72
IV.2.1.2 Profundidad abajo del sensor donde se está originando la señal de fluorescencia.	74
IV.2.1.3 Contaminación de la señal de radiancia ascendente por la dispersión elástica de la luz solar.	75
IV.2.2 Precisión y exactitud del método de fluorescencia natural.	77

IV.3 Comparación entre los dos métodos.	79
IV.3.1 Relación lineal.	79
IV.3.2 Relación de la razón entre las eficiencias cuánticas con la irradiancia.	80
IV.3.3 Relación de la razón entre las eficiencias cuánticas con la temperatura.	84
IV.3.4 Relación entre productividad primaria medida y calculada.	84
IV.3.4.1 Errores metodológicos.	85
IV.3.4.2 Variación de la razón entre las eficiencias cuánticas.	86
IV.4 La Fluorescencia natural como estimador de la Productividad primaria.	88
V CONCLUSIONES	91
LITERATURA CITADA	93
ANEXO 1	101
ANEXO 2	115

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Estaciones de muestreo realizadas durante el crucero oceanográfico MOCE2, al Golfo de California, marcadas de acuerdo a la fecha de muestreo en que se realizaron (del 31 de marzo al 7 de abril de 1993). La estación 2 corresponde a la localidad de la Cuenca Delfín. La estación marcada con x designa el lugar de muestreo en la Corriente de California.	10
2.	Distribución temporal de la productividad primaria ($\text{mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) en la Corriente de California	18
3	Distribución temporal de la concentración de clorofila <i>a</i> más feopigmentos (mgCl a m^{-3}) en la Corriente de California.	19
4	Distribución temporal de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en la Corriente de California.	20
5	Distribución temporal de la productividad primaria ($\text{mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) en la Cuenca Delfín (parte norte del Golfo de California).	22
6	Distribución temporal de la concentración de clorofila <i>a</i> más feopigmentos (mgCl a m^{-3}) en la Cuenca Delfín (parte norte del Golfo de California).	23
7	Distribución temporal de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en la Cuenca Delfín (parte norte del Golfo de California).	24
8	Clorofila <i>a</i> superficial (mgCl a m^{-3}), clorofila <i>a</i> integrada (mgCl a m^{-2}) y productividad primaria integrada en la zona eufótica ($\text{gC m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) medidas durante el crucero oceanográfico MOCE2, al Golfo de California. los valores están en el orden mencionado	27
9	Productividad primaria en aguas del Pacífico Mexicano (Corriente de California, Cuenca Delfín y Golfo de California) utilizando filtros de fibra de vidrio (Whatman, GF/F) y filtros de membrana de acetato de celulosa (Gelman, GN-6). La relación lineal es $\text{GF/F} = 0.64 + 1.06(\text{GN-6})$.	29
10	Curva estándar de emisión de fluorescencia <i>in vivo</i> del fitoplancton, definida como la suma de tres curvas gaussianas. Componente 1 = 75%, $\mu=681 \text{ nm}$ y ancho de banda a la mitad del máximo (ABMM)=10 nm; componente 2 = 6.5%, $\mu=708 \text{ nm}$ y ABMM=24 nm; componente 3 = 18.5%, $\mu=730$ y ABMM=20 nm.	32

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
11	Componentes de absorción en la banda espectral de la emisión de fluorescencia <i>in vivo</i> (F_f). a_w (m^{-1}) coeficiente de absorción debido al agua sin partículas, $*a_{Cla}$ ($m^2 \text{ mgCla}^{-1}$) coeficiente de absorción específico de la clorofila <i>a</i> . La banda de detección del sensor (línea punteada) se consideró constante a diferentes longitudes de onda. La respuesta del sensor en la banda de detección (línea discontinua) se consideró constante con longitud de onda.	34
12	Distribución de la clorofila <i>a</i> con profundidad de acuerdo a un perfil de fluorescencia estimulada (unidades relativas; fluorímetro SeaTech) para el 7 de agosto de 1992. Condición A, concentración de clorofila <i>a</i> constante con profundidad; condición B, aumento de la concentración con profundidad; condición C, disminución con profundidad	36
13	Profundidad donde se presenta el 50% de la integración de la señal de fluorescencia natural ($Z_{50\%}$) para tres diferentes condiciones de distribución de la concentración de la clorofila <i>a</i> , de acuerdo a simulaciones numéricas. PAR (radiación fotosintéticamente activa), F_{fint} (fluorescencia integrada), F_f (fluorescencia en z) y $F_f(z=0)$ (Fluorescencia en $z=0$, profundidad del sensor) se representan en unidades relativas. La concentración de clorofila <i>a</i> (Cla) esta en mgCla m^{-3} .	39 y 40
14	Distribución de la radiancia ascendente (L_u) con profundidad para la fecha 7 de agosto de 1992, medida sin placa y con placa difusora abajo del sensor (esquema inferior). Asimismo, se presenta el cálculo de la dispersión hacia atrás de la luz de sol (L_{ub}).	42
15	Relación lineal entre la productividad primaria (F_c) y fluorescencia natural (F_f), para todos los datos de los diferentes muestreos. $F_f = 20 + 1.62(F_c)$; $r^2=0.7$.	46
16	Productividad primaria (F_c) medida contra calculada en base a las mediciones de fluorescencia natural. (a) Relación lineal. (b) Residuales (res) relativos $[(\text{res}/F_c \text{ medida}) * 100]$ de la regresión lineal.	48

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
17	Razón de la eficiencia cuántica de fotosíntesis entre la eficiencia cuántica de fluorescencia (ϕ_c/ϕ_f) contra irradiancia escalar <i>in situ</i> (E_o). La línea continua es el mejor ajuste para todos los datos de este trabajo de acuerdo a la relación propuesta por Chamberlain et al. (1990), con los siguientes parámetros empíricos $(\phi_c/\phi_f)_{max}= 1.75 \text{ C foton}^{-1}$ y $K_{cf}=120 \text{ } \mu\text{moles cuanta m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. La línea discontinua representa la relación con los parámetros calculados por Chamberlain et al. (1990).	49
18	Parámetros empíricos de la relación entre la razón de la eficiencia cuántica por zona muestreada. (a) K_{cf} . (B) $(\phi_c/\phi_f)_{max}$. Las líneas verticales representan el intervalo de confianza al 95%.	52
19	Eficiencia cuántica de (a) fotosíntesis; ϕ_c y (b) fluorescencia; ϕ_f , contra irradiancia escalar <i>in-situ</i> (E_o).	53
20	Productividad primaria (F_c) medida contra calculada mediante la fluorescencia natural, tomando en cuenta la relación de la razón entre las eficiencias cuánticas de fotosíntesis y fluorescencia con irradiancia para todos los datos (línea continua, $r^2= 0.83$) y por zonas (línea discontinua, $r^2= 0.83$). (b) Residuales relativos de la relación 1:1 entre la productividad primaria medida y calculada con respecto a la profundidad.	55
21	(a) Residuales de la relación entre las eficiencia cuánticas contra temperatura <i>in situ</i> . (b) Razón de la eficiencia cuántica de fotosíntesis entre la eficiencia cuántica de fluorescencia (ϕ_c/ϕ_f) contra temperatura <i>in situ</i> , la línea continua representa la relación propuesta por Chamberlain y Marra (1992).	57
22	Variación de la radiaciencia ascendente (L_u) e irradiancia escalar fotosintéticamente activa (PAR) durante el tiempo de incubación. (a) Incubación realizada después del mediodía (01/abril/93). (b) Incubación realizada alrededor del mediodía (4/abril/93). Los círculos corresponden a los valores puntuales medidos de estas variables (PNF300).	87
23	Residuales relativos de la relación 1:1 entre la productividad primaria medida y calculada para los datos de la corriente de California y Golfo de California (cruce MOCE2) con respecto a la concentración de clorofila <i>a</i> .	89

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I	Lista de símbolos para las variables utilizadas en el texto.	5
II	Posición geográfica y día de muestreo de las estaciones realizadas durante el cruceo oceanográfico MOCE2 en el Golfo de California. En la estación 31 solo se midió la concentración de clorofilas.	11

FLUORESCENCIA NATURAL Y PRODUCTIVIDAD PRIMARIA EN EL PACIFICO MEXICANO.

I INTRODUCCION

La productividad primaria como variable fundamental en la caracterización de una región oceánica se ha medido principalmente mediante los métodos de producción de oxígeno (Strickland, 1960) o mediante la incorporación de ^{14}C (Steemann Nielsen, 1952). Estos métodos implican la toma de muestras de agua, incubación en un recipiente por cierto tiempo y un análisis posterior de las mismas, por lo que se pueden catalogar como una medida directa de las tasa fotosintética.

Desde el principio del desarrollo de los métodos directos se ha buscado la forma de estimar la tasa de fotosíntesis mediante un manejo mínimo de muestras. Como métodos alternos para estimar la productividad primaria se han propuesto varios métodos indirectos, desde modelos analíticos en base a la relación de la productividad primaria con respecto a la irradiancia, (e.g. modelo básico de Ryther y Yentsch; 1957) hasta el desarrollo de algoritmos complejos que relacionan la percepción remota (Platt, 1986). Asimismo, se ha considerado la toma de variables alternas al cambio con tiempo de la concentración de O_2 o la incorporación de CO_2 , dentro de este tipo de variables se puede mencionar la atenuación del haz de luz (Siegel *et al.*, 1989) y mediciones de la fluorescencia producida por el fitoplancton, tanto con una luz de excitación artificial (Falkowski *et al.*, 1986; Kolber y Falkowsky, 1993) o con luz natural (Falkowski *et al.*, 1986; Kolber y Falkowsky, 1993).

El objetivo principal de desarrollar métodos alternos de estimación de la productividad primaria es el de minimizar el tiempo de aplicación que se necesita (toma de muestras, incubación y tratamientos pos-incubación) para los métodos directos, que limita el tener una mayor resolución espacial y temporal de las mediciones. Asimismo, se trata de evitar errores asociados al manejo de muestras para los métodos directos. Con respecto a este punto, el método de la incorporación de ^{14}C , que se ha convertido en el estándar para la medición de la productividad primaria, tiene una gran cantidad de errores potenciales que se presentan desde la toma de la muestra hasta la lectura de la actividad asimilada (las revisiones de Peterson (1980), Fitzwater *et al.* (1982) y Bender *et al.* (1987); engloban los diferentes tipos de errores reportados para el método de ^{14}C).

Entre los métodos alternos, la fluorescencia producida por el fitoplancton se presenta como una forma atractiva para la estimación de la productividad primaria ya que no requiere de un manejo de muestras, por lo que se evitan los problemas asociados a la colecta e incubación en botellas y por lo tanto no perturba a la población fitoplanctónica durante las mediciones.

El uso de la medición de la fluorescencia como estimador de la productividad primaria se basa en la propiedad de la clorofila *a* del fitoplancton de producir una emisión de fotones *in vivo* (fluorescencia), como una de las tres vías de desexcitación del aparato fotosintético una vez que los pigmentos han absorbido luz, las otras dos vías son trabajo fotoquímico y producción de calor. Existen varios trabajos que presentan una descripción detallada de estos procesos en el fitoplancton (Geider y Osborne, 1992; Falkowski y Kiefer, 1985; Kiefer y Reynolds, 1992; Kolber y Falkowski, 1993).

Desde hace décadas existen métodos para estimar la fisiología del fitoplancton por fluorescencia excitada por una fuente de luz artificial, existe un método que utiliza un pulso de luz intensa para cambiar el estado fisiológico de la célula y compara la fluorescencia antes y después de la estimulación. Este principio es utilizado en la técnica de medición de fluorescencia denominada "Pump and Probe" (bombeo y sondeo; e.g. Falkowski *et al.*, 1975), la cual consiste básicamente en medir la fluorescencia emitida (F_f) por las células después de recibir un pulso débil de luz (sondeo) precedido de un pulso de luz de alta intensidad (bombeo), el cual reduce el aceptor de electrones del centro de reacción, lo que resulta en el máximo de fluorescencia (F_m) para la muestra de agua. En base al monitoreo de la respuesta de la fluorescencia a estas condiciones de luz (a cual va a estar en relación al estado del sistema de transporte de electrones del aparato fotosintético), se puede estimar varios de los parámetros involucrados en el proceso fotosintético como la separación de cargas y la sección transversal de absorción para el fotosistema II, además de la tasa fotosintética.

Recientemente se ha propuesto un método para estimar la tasa fotosintética que involucra la medición de la fluorescencia producida por el fitoplancton excitado por luz natural (Kiefer *et al.*, 1989; Chamberlain *et al.*, 1990, Stogman *et al.*, 1992). La señal de fluorescencia natural fue primeramente identificada del espectro radiancia ascendente por Morel y Bricaud (1977) y Neville y Cower (1977), estableciendo que el máximo natural ascendente que se presenta a las 685 nm se debe a la fluorescencia de la clorofila del fitoplancton.

Se ha tratado de relacionar la fluorescencia natural a la concentración de clorofila a , mediante el coeficiente de fluorescencia natural, que es la emisión de la fluorescencia entre la radiación fotosintéticamente activa (PAR) disponible (Gordon, 1979; Kattawar y Vastano, 1982; Topliss, 1985; Topliss y Platt, 1986).

Los trabajos anteriores se basan en el cálculo de la fluorescencia natural del espectro de radiancia ascendente que sale del agua, recientemente Kiefer *et al.* (1989) y Chamberlain *et al.* (1990) introducen un perfilador de fluorescencia natural que consiste en un sensor de radiancia ascendente que puede detectar la señal de emisión de la fluorescencia natural en toda la columna de agua. En base a mediciones realizadas en diferentes regiones oceánicas proponen un modelo para la estimación de la productividad primaria basado en la probabilidad de que la luz absorbida sea transformada a trabajo fotoquímico o fluorescencia.

I.1 Teoría básica de la fluorescencia natural.

La teoría para la interpretación de la señal de fluorescencia natural fue descrita por Kiefer *et al.* (1989). A continuación se presenta las bases del modelo que relaciona la fluorescencia natural a la productividad primaria, la designación y unidades de las variables se describe en la tabla I.

La relación entre las vías de desexcitación del aparato fotosintético y la energía adquirida por absorción de luz por la célula va estar representado por las eficiencias cuánticas para estas vías. Específicamente para trabajo fotosintético

$$F_c = \phi_c F_a, \quad (1)$$

Tabla I. Lista de símbolos para las variables utilizadas en el texto.

Variable	Símbolo	Unidades
Concentración de clorofila <i>a</i>	Cla	mgCla m ⁻³
Productividad primaria	F _c	mgC m ⁻³ h ⁻¹ , molC m ⁻³ s ⁻¹
Emisión de fluorescencia natural	F _f	moles cuanta m ⁻³ s ⁻¹
Eficiencia cuántica de fotosíntesis	φ _c	moles C / moles cuanta absorbidos
Eficiencia cuántica de fluorescencia	φ _f	moles cuanta emitidos / moles cuanta absorbidos
Tasa de absorción de las células	F _a	moles cuanta m ⁻³ s ⁻¹
Coefficiente de absorción específica de la clorofila <i>a</i>	*a _{Cla}	m ² mgCla m ⁻¹
Coefficiente de absorción del agua	a _w	m ⁻¹
Coefficiente de absorción en la banda espectral de emisión de la fluorescencia	a _{F_f}	m ⁻¹
Coefficiente de absorción específico del fitoplancton y partículas.	*a _p	m ⁻¹
Radiancia ascendente	L _u	moles cuanta m ⁻² s ⁻¹ str ⁻¹
Radiancia ascendente debido a la dispersión hacia atrás de la luz de sol	L _{ub}	moles cuanta m ⁻² s ⁻¹ str ⁻¹
Coefficiente de atenuación de la luz difusa.	K	m ⁻¹
Coseno promedio de la irradiancia descendente	$\bar{\mu}_d$	adimensional
Razón máxima entre las eficiencias cuánticas.	(φ _c /φ _f) _{max}	moles C / moles cuanta de fluorescencia
Irradiancia cuando (φ _c /φ _f) es la mitad del máximo	K _{cf}	moles cuanta m ⁻² s ⁻¹
Longitud de onda	λ	nm
Radiación fotosintéticamente activa (400-700 nm)	PAR	moles cuanta m ⁻² s ⁻¹
Irradiancia escalar de PAR	E _o	moles cuanta m ⁻² s ⁻¹
Irradiancia descendente	E _d	moles cuanta m ⁻² s ⁻¹
Irradiancia ascendente	E _u	moles cuanta m ⁻² s ⁻¹

y para fluorescencia

$$F_f = \phi_f F_a, \quad (2)$$

donde F_c y F_f son la tasa de fotosíntesis y tasa de fluorescencia natural respectivamente, en un volumen de agua; ϕ_c es la eficiencia cuántica para la fotosíntesis y ϕ_f es la eficiencia cuántica de fluorescencia. La tasa de absorción de las células F_a esta definida por el coeficiente específico de absorción de la clorofila a ($*a_{Cla}$), la concentración de clorofila a (Cla ; $mg\,Cla\,m^{-3}$) y la irradiancia escalar fotosintéticamente activa (PAR; 400-700 nm) (E_o ; moles cuanta $m^{-2}\,s^{-1}$):

$$F_a = *a_{Cla} \, Cla \, E_o. \quad (3)$$

Por lo tanto, el modelo básico que relaciona la fluorescencia natural a la productividad primaria va a depender de la razón entre las eficiencias cuánticas de los dos procesos

$$F_c = \frac{\phi_c}{\phi_f} F_f. \quad (4)$$

Una manera de medir la F_f *in situ* es relacionar la radiancia ascendente de 650-740nm a la emisión de fluorescencia isotrópica abajo de los 5 metros, esta radiancia ascendente es debido principalmente a la emisión de la fluorescencia por las partículas fitoplanctónicas. Arriba de esta profundidad existe otra fuente de señal que es la dispersión hacia atrás de la luz solar, la cual desaparece en los primeros metros debido a la alta absorción en el rojo que

presenta el agua (Kirk, 1983). La fluorescencia de materia orgánica y la dispersión elástica de Raman, que podría ser otra fuente de contribución a la radiancia ascendente, se considera despreciable para estas longitudes de onda (Sugihara *et al.*, 1984).

El flujo de fluorescencia natural isotrópica (F_f) en función de la radiancia ascendente L_u fue derivado por Kiefer *et al.*, (1989)

$$F_f = 4\pi \left[K + a_{F_f} \right] L_u, \quad (5)$$

donde K (m^{-1}) es el coeficiente de atenuación de luz difusa para el PAR; el cual da razón de la atenuación de la irradiancia de excitación como función de la profundidad, 4π es una constante geométrica (str^{-1}) usada para transformar la radiancia a volumen de emisión y a_{F_f} es el coeficiente de absorción de la emisión de fluorescencia (m^{-1}); el cual da razón del decaimiento de la señal de fluorescencia con respecto a la distancia que recorre hasta el sensor.

Para relacionar la fluorescencia natural a la productividad primaria se necesita establecer la razón entre las eficiencias cuánticas de fotosíntesis y fluorescencia. De acuerdo a Chamberlain *et al.* (1990), esta razón estará determinando la relación entre estos dos procesos y dependerá de la irradiancia *in situ*. La calidad con que se determine esta razón establecerá la funcionalidad de las predicciones de la productividad primaria.

Aún cuando es difícil establecer las bases fisiológicas del cambio de las eficiencias cuánticas de fluorescencia y fotosíntesis (Falkowski y Kolber, 1993), y de los otros procesos

fotosintéticos, es justificable conocer la funcionalidad del método de la fluorescencia natural para estimar la productividad primaria en el océano, en el sentido evaluar los posibles errores que causan la variabilidad de la relación fotosíntesis y fluorescencia natural. En base a esto se estableció los siguientes objetivos:

Establecer los parámetros a utilizar en el modelo que relaciona la productividad primaria y fotosíntesis. Asimismo, establecer el cambio de la razón de las eficiencias cuánticas en diferentes regiones oceánicas: Corriente de California, parte norte del Golfo de California (Cuenca Delfín) y Golfo de California.

Describir la variabilidad de la relación fotosíntesis y fluorescencia natural, así como determinar la fuente de esta variabilidad.

Determinar los errores potenciales del método de incorporación de ^{14}C y medición de fluorescencia natural y su contribución a la variabilidad de la relación entre la fluorescencia natural y productividad primaria.

Describir el cambio de la razón entre las eficiencias cuánticas con diferentes variables ambientales y determinar su contribución a la variabilidad de la relación entre la fluorescencia natural y productividad primaria.

II MATERIALES Y METODOS

Se realizaron 9 muestreos en el período del 21 abril de 1992 al 17 de enero de 1994, en una estación localizada a cuatro millas al noroeste de las islas de Todos Santos ($31^{\circ}50'N$ y $116^{\circ}53'W$) cerca de la bahía de Todos Santos, Ensenada, B.C. (Fig. 1). Esta área es parte de la Ensenada del sur de California, la cual es una zona muy extensa del océano Pacífico, limitada al norte por Punta Concepcion (USA) y al sur por Cabo Colonet (Baja California, Mex.; Carlucci, 1986). Esta estación de muestreo representa las características de un ambiente oceánico de la Corriente de California con influencia mínima de la zona costera.

Se llevaron a cabo también 8 muestreos en el Golfo de California, en la Cuenca Delfín en el período de octubre de 1992 a diciembre de 1994. La Cuenca Delfín se encuentra al norte de la isla Angel de la Guarda, en la parte norte del Golfo de California (Fig. 1). La parte norte del Golfo de California es la zona mas somera del mismo, con profundidades menores a la de la plataforma continental, excepto en la Cuenca Delfín que presenta una profundidad máxima de 800m (Alvarez Borrego, 1983). Se estableció la estación de muestreo en esta cuenca en la isobata de los 200 metros, en las coordenadas: $30^{\circ}14.7'N$ y $144^{\circ}14.0'W$.

Asimismo, se realizó un crucero al Golfo de California (MOCE2) del 30 marzo al 7 de abril de 1993, del cual se trabajaron 8 estaciones de muestreo (Fig. 1), en las cuales en solo 7 de ellas se realizaron experimentos de productividad primaria, las posiciones geográficas se muestran en la tabla I.

En los muestreos realizados se midieron una serie de variables físicas y biológicas como parte de varios proyectos de tesis, las cuales fueron: mediciones de conductividad,

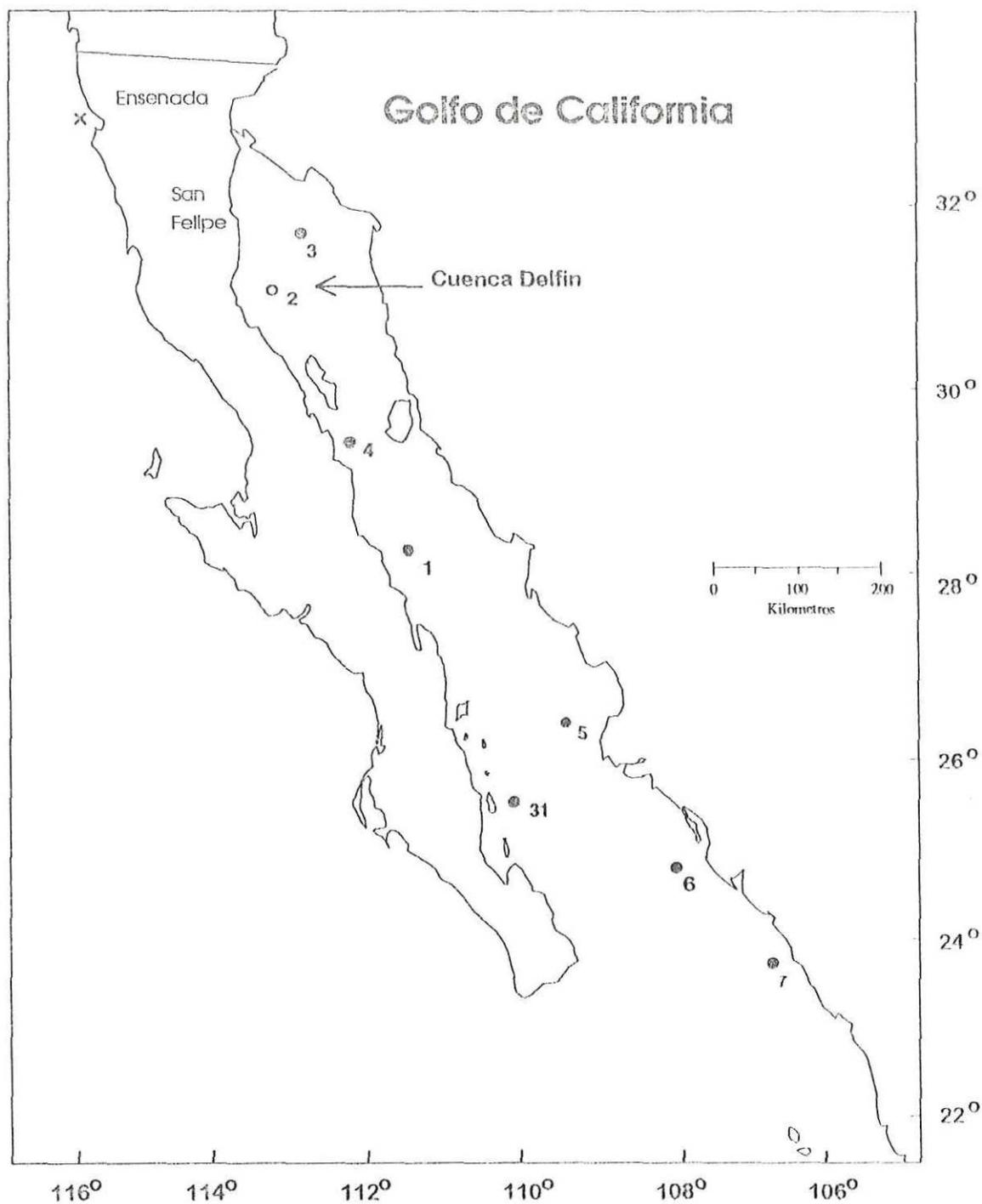


Figura 1. Estaciones de muestreo realizadas durante el crucero oceanográfico MOCE2, al Golfo de California, marcadas de acuerdo a la fecha de muestreo en que se realizaron (del 31 de marzo al 7 de abril de 1993). La estación 2 corresponde a la localidad de la Cuenca Delfín. La estación marcada con x designa el lugar de muestreo en la Corriente de California.

temperatura y presión mediante un CTD (Seabird, Inc.), fluorescencia estimulada, transmitancia, espectros de luz ascendente y descendente, seston, concentración de gilvín, bacterias y cianobacterias, productividad primaria, mediciones de fluorescencia natural y concentración de clorofilas.

Tabla II. Posición geográfica y día de muestreo de las estaciones realizadas durante el crucero oceanográfico MOCE2 en el Golfo de California. En la estación 31 solo se midió la concentración de clorofilas.

Estación	Fecha	Posición geográfica
31	31/marzo/1993	25°14.7' N - 110°42.4' W
1	01/abril/1993	27°38.5' N - 112°10.8' W
2	02/abril/1993	30°14.7' N - 114°14.0' W
3	03/abril/1993	31°01.5' N - 114°10.8' W
4	04/abril/1993	28°39.5' N - 113°0.3' W
5	05/abril/1993	26°49.3' N - 110°06.8' W
6	06/abril/1993	24°42.5' N - 108°11.5' W
7	07/abril/1993	23°10.8' N - 106°39.6' W

Las variables utilizadas en este trabajo de tesis son: medición de la tasa fotosintética en base a experimentos de productividad primaria mediante el método de incorporación de ^{14}C , determinaciones de la fluorescencia natural mediante la medición de la radiancia ascendente con un perfilador de fluorescencia natural PNF300 (Biospherical Instruments, Inc.). Además, se determinó la concentración de clorofila *a*, *b* y *c* mediante el método espectrofotométrico (Jeffrey y Humphrey, 1975) y la concentración de clorofila *a* y feopigmentos mediante el método fluorimétrico (Holm-Hansen *et al.*, 1965).

La toma de muestras para estas variables se realizó cerca de un cuerpo de deriva “Holy Sock” (Sybrandy y Niiler, 1991), modificado en cuanto a la longitud del tubo de tela (10m). Este tubo estuvo a una profundidad de 10m abajo de la boya de flotación. Se utilizó este cuerpo de deriva para mantener una posición en una misma masa de agua.

II. 1 Medición de la productividad primaria.

La medición de la productividad primaria se llevó a cabo mediante el método de incorporación de ^{14}C (Steeemann Nielsen, 1952), con el uso de botellas de policarbonato para la incubación, así como el uso de botellas muestreadoras tipo Niskin con resorte externo o en su caso con liga de silicón y el uso de cuerda de polipropileno o línea de kevlar para sujetar las botellas muestreadoras. Estos implementos se usaron tomando en cuenta el problema de contaminación por metales pesados descrito por Fitzwater *et al.* (1982).

Los experimentos de productividad primaria consistieron en tomar muestras de agua de diferentes profundidades, las cuales se establecieron en el 100, 33, 10, 3 y 1% del nivel de irradiancia subsuperficial. Los niveles de irradiancia fueron determinados mediante las lecturas de la irradiancia escalar tomada con el perfilador de fluorescencia natural (PNF300) y comparadas con la lectura del disco de secchi.

El agua colectada mediante las botellas Niskin de 5 litros (General Oceanics) se subdividió en botellas de policarbonato de 250 ml a las cuales se les inoculó de 200 a 400 μl de solución de bicarbonato de sodio marcado con ^{14}C , que representaban una actividad aproximada de 4 μCi ($1\mu\text{Ci}$ (Cmic) = 3.7×10^4 DPM). Se incubó en la mayoría de los muestreos dos botellas claras y dos oscuras, las cuales se

mantuvieron en tubos de acrílico a la misma profundidad de la cual fueron tomadas las muestras. Los tubos de acrílico fueron sujetos a una cuerda de polipropileno, amarrada a su vez a una boya de deriva. Las incubaciones se realizaron alrededor del mediodía con una duración de dos horas aproximadamente.

Al término del período de incubación se mantuvo a las muestras en frío y en obscuridad hasta su filtración en el laboratorio; para los muestreos no hechos en cruceros esto se realizó aproximadamente dos horas después, mientras que para los muestreos realizados en el crucero la filtración fue inmediata. La filtración se llevó a cabo mediante vacío con filtros de membrana de $0.45\mu\text{m}$ (Gelman GN-6). Posteriormente los filtros se colocaron en viales de centelleo con 0.5 ml de HCl al 10%, los cuales se dejaron abiertos en una campana por 12 horas, después de este tiempo se le añadió 10 ml de cóctel Universol (ICN Radiochemical Inc.) a los viales. Los conteos se realizaron mediante un contador de centelleo marca Beckman modelo LS5000 del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California. El cálculo de la eficiencia de conteo para determinar las desintegraciones por minuto se llevó a cabo mediante un estándar externo y curvas de “quenching” determinadas con anterioridad.

Los cálculos de la productividad primaria en $\text{mgC m}^{-3} \text{h}^{-1}$ se realizaron de acuerdo a Strickland y Parsons (1972). Se utilizó una concentración de carbono inorgánico total de 25280 mg m^{-3} para la Corriente de California y de 26438 mg m^{-3} para los muestreos realizados en el Golfo de California, calculados a partir de una salinidad de 33.5 y 35.5 ups respectivamente, (para la estimación del carbono inorgánico total ver Harrison, 1988). La actividad total añadida del ^{14}C se determinó mediante la preparación de estándares de

actividad (ver anexo 1) los cuales fueron preparados agregando 0.2 ml la solución de ^{14}C - NaCO_3 directamente a un vial de centelleo con 0.2 ml de etanolamina y 10 ml de cóctel, antes de contar estos estándares se la añade 0.8 ml de agua destilada con 0.3 gr lit^{-1} de NaCO_3 . Se obtuvo una actividad del 100% de la actividad nominal de la solución de bicarbonato de sodio marcado de dos diferentes lotes utilizados durante los muestreos, que equivaldría a una concentración de $10 \mu\text{Ci ml}^{-1}$ para un lote y $20 \mu\text{Ci ml}^{-1}$ para el otro.

II.1.1 Comparación de la productividad primaria con diferentes tratamientos.

Para evitar errores metodológicos en la determinación de la productividad primaria, se realizaron tres tratamientos para conocer la variabilidad y la influencia de algunos factores que posiblemente podrían afectar las mediciones.

II.1.1.1 Efecto de la contaminación de las muestras por metales pesados.

Se comparó la incorporación de ^{14}C al añadir 100 μl de EDTA (tetra acetato de etilendiamina), para obtener una concentración final en las botellas de incubación de 1 μM . Se realizó este tratamiento para diferentes días de muestreo. Esta comparación se basa en que el EDTA secuestra algunos metales pesados, los cuales pueden tener un efecto negativo en la tasa de fotosíntesis (Fitzwater *et al.*, 1982). Una tasa fotosintética menor de las muestras sin EDTA podría indicar la existencia de contaminación por metales pesados durante el muestreo.

II.1.1.2 Efecto de la radiación ultravioleta (UV) en la incorporación de ^{14}C .

Se comparó la incorporación de ^{14}C en muestras incubadas fuera de los tubos de acrílico (expuestas a la radiación UV) y muestras dentro de los tubos. Se realizó esta prueba para determinar si existió una disminución de la tasa de fotosíntesis en la superficie debido a la radiación ultravioleta recibida.

II.1.1.3 El uso de dos diferentes tipos de filtros.

Se comparó el resultado de la productividad primaria al usar filtros de membrana de acetato de celulosa (Gelman GN-6, $0.45\mu\text{m}$) y de fibra de vidrio (Whatman GF/F, $0.8\mu\text{m}$) para la recuperación del material particulado de las muestras después de la incubación, en relación a que se ha reportado que existe una diferencia de los resultados al utilizar filtros inorgánicos y orgánicos (ver anexo 2).

II.2 Fluorescencia natural.

La fluorescencia natural se midió mediante el perfilador de fluorescencia natural PNF300 (Biospherical Instruments, Inc.), el cual consiste de un sensor de radiancia nadir ascendente (L_w), con un campo nominal de detección de 26 grados, así como un sensor de radiación fotosintéticamente activa (PAR; 400-700nm) con un campo de detección escalar (4π), el PAR incidente en la cubierta se midió mediante un sensor con un campo de detección 2π . Asimismo, el perfilador de fluorescencia natural presenta sensores de temperatura y presión.

Para la comparación de los perfiles de fluorescencia natural con los resultados de productividad primaria se realizó un perfil al inicio y otro al final de la incubación de los experimentos de productividad primaria, ocasionalmente se realizaba un perfil intermedio.

Asimismo, se adaptó al perfilador una placa de teflón (PTFE), colocada 0.3m abajo del sensor de radiancia ascendente. Se realizó un perfil con placa y sin placa alternativamente en todos los muestreos. El objetivo de utilizar esta placa fue el de estimar la contribución de la dispersión hacia atrás de la luz de sol, a la radiancia ascendente.

III RESULTADOS

III.1 Productividad primaria.

III.1.1 Corriente de California.

Aún cuando la red de puntos no es continua para el tiempo de muestreo (Fig. 2) se observa una clara variabilidad estacional de la productividad primaria para la Corriente de California, presentándose una tasa máxima de fotosíntesis de $22 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para el mes de julio de 1993, casi el doble para la misma temporada de 1992. En la época de invierno se presenta una tasa de fotosíntesis de $3 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (Fig. 2).

En general, la distribución temporal de la concentración de clorofila *a* mas leopigmentos (Fig. 3) presenta un patrón similar al de la productividad primaria. Los valores máximos para las dos variables se presentan en los meses de primavera y verano disminuyendo en invierno. El valor máximo de concentración de clorofila fue de 4 mgCl a m^{-3} , el cual se midió en el mes de julio de 1993. En la distribución temporal de la concentración de clorofila se observa un máximo subsuperficial cuándo se presentan los valores mayores de concentración de clorofila *a*, para la época de primavera y verano (Fig. 3).

La temperatura presentó un máximo superficial de aproximadamente de 20°C en la época de verano y una mínima de 16°C para el invierno (Fig. 4), asimismo se observa que para la época de primavera y verano las isolíneas de temperatura bajas se presentan a una menor profundidad. Si tomamos como referencia la isoterma de los 14°C , esta se presenta a una profundidad mas superficial (8-15mts) para los meses de primavera y verano y mas profunda en invierno, donde se presenta asimismo la menor estratificación de la columna de

Productividad primaria, Corriente de California

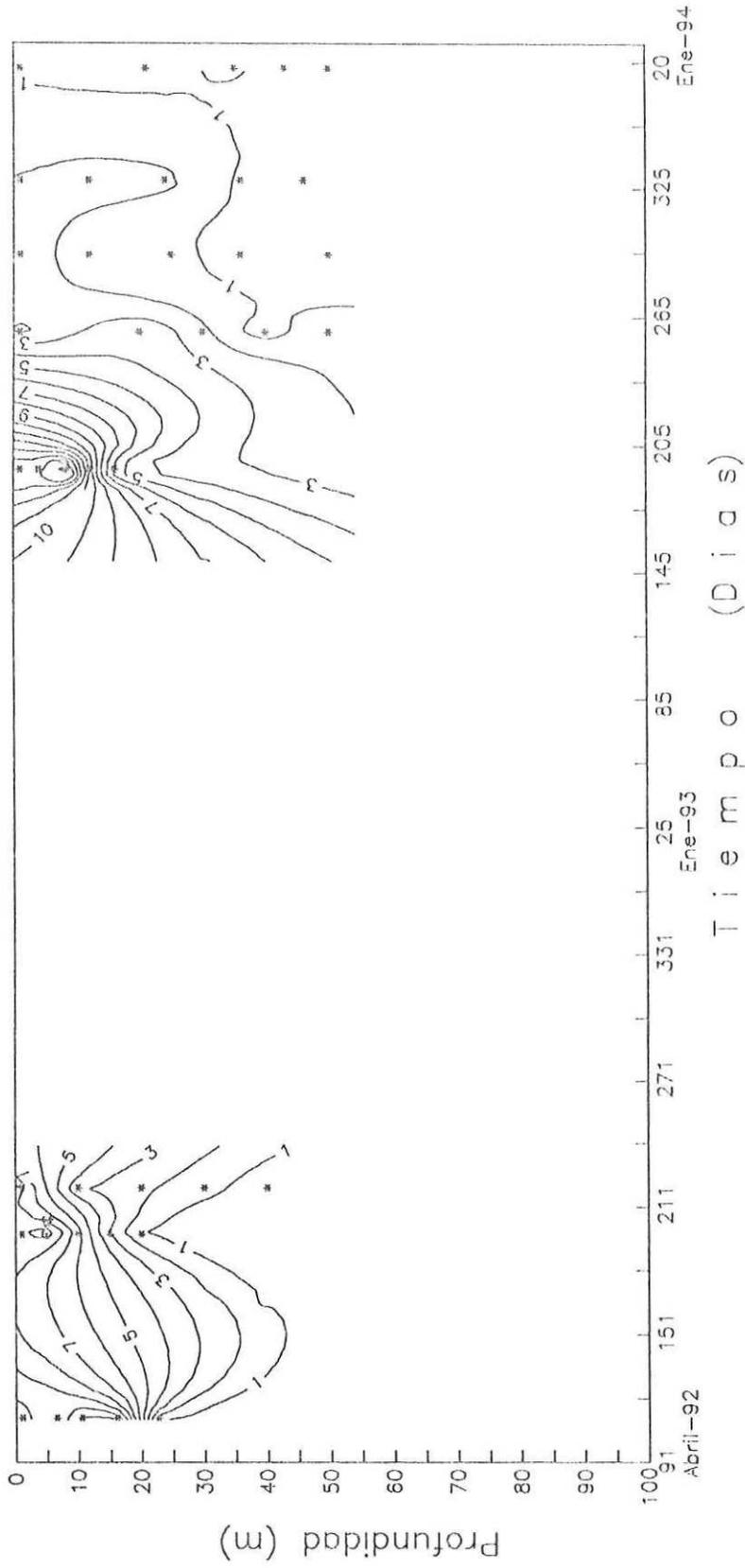


Figura 2. Distribución temporal de la productividad primaria (mgC m³ h⁻¹) en la Corriente de California.

Clorofila a + foepigmentos, Corriente de California

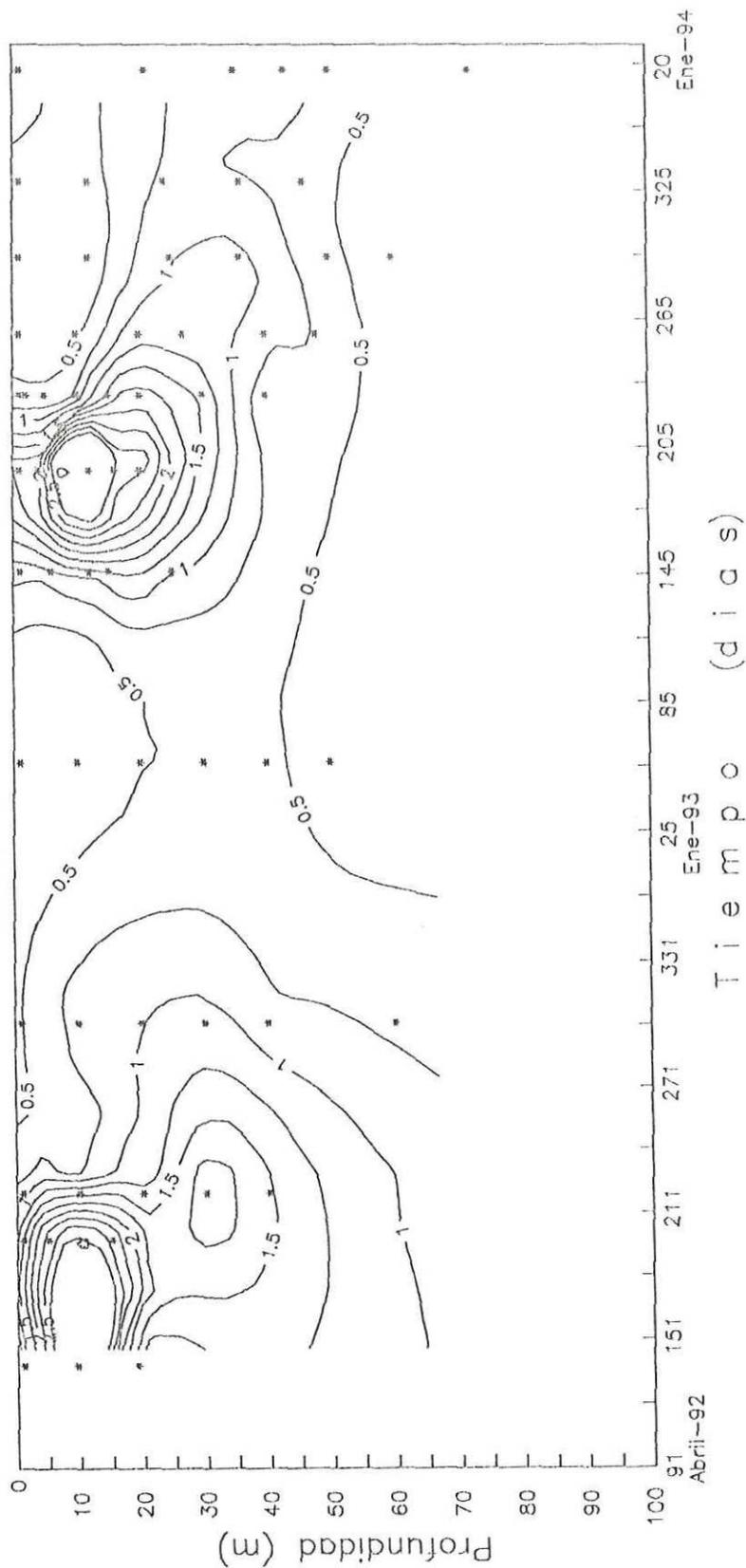


Figura 3. Distribución temporal de la concentración de clorofila a más foepigmentos (mgCl a m⁻³) en la Corriente de California.

Temperatura, Corriente de California

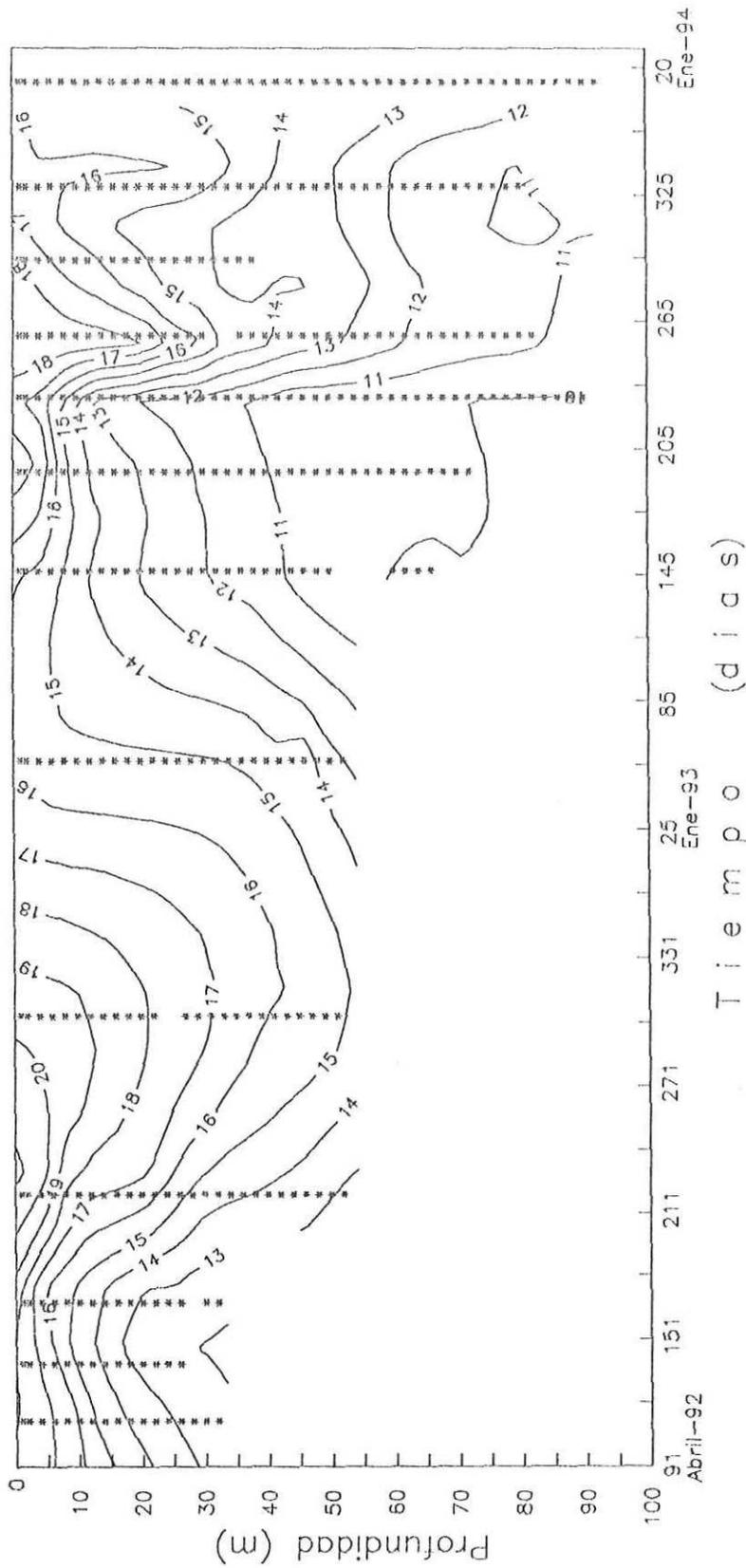


Figura 4. Distribución temporal de la temperatura (°C) en la Corriente de California.

agua. En julio de 1993 fue la fecha donde se presentó a menor profundidad la isoterma de los 14°C, registrándose aproximadamente a los 8 metros (Fig. 4). El comportamiento de productividad primaria y concentración de clorofila *a* esta muy relacionado al comportamiento de la temperatura.

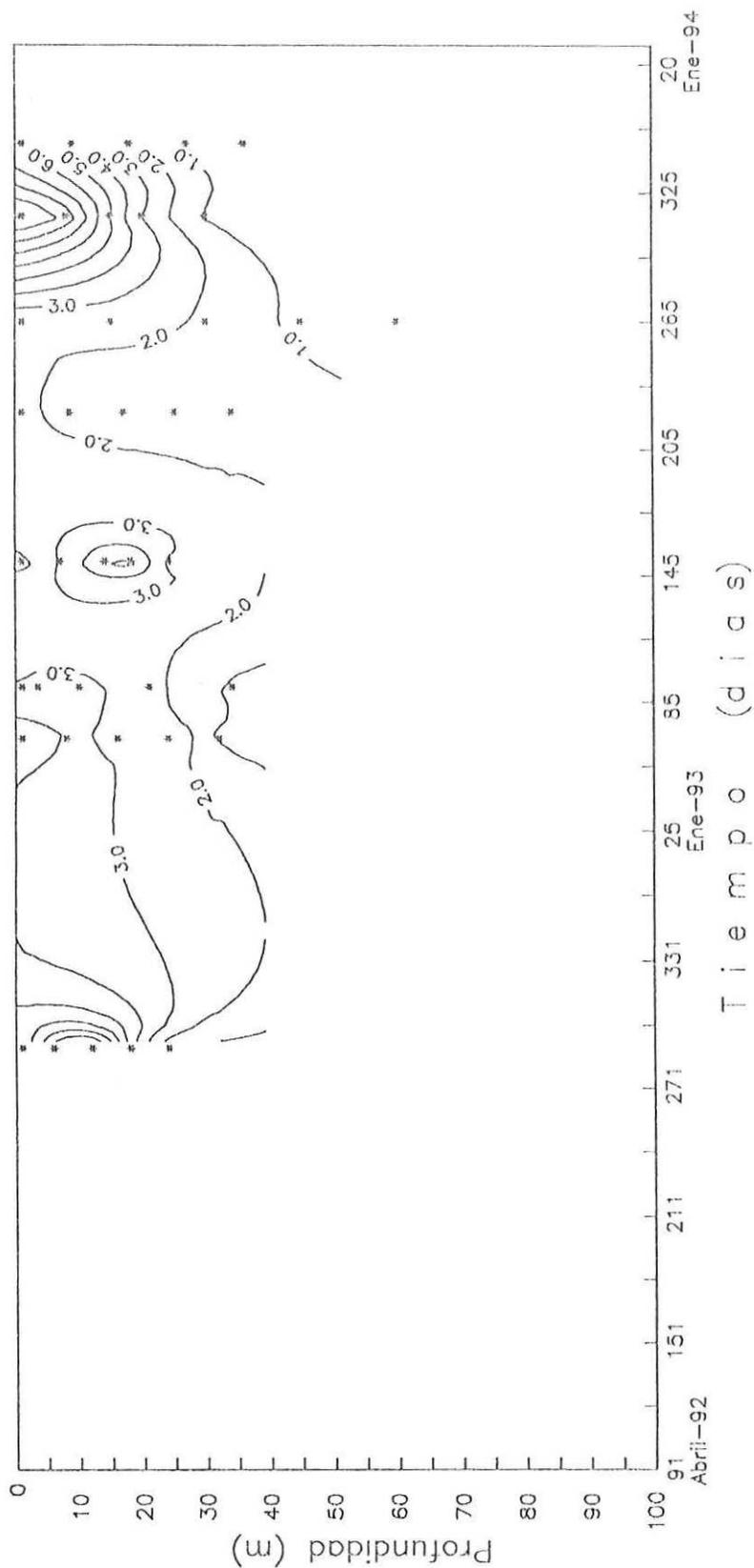
III.1.2 Cuenca Delfín (parte norte del Golfo de California).

Se observa que la productividad primaria no tiene grandes variaciones durante todo el año (Fig. 5), excepto en los meses de otoño y a principios de invierno (noviembre y diciembre) en los cuales se presenta un aumento de la tasa fotosintética. Para la época de otoño la productividad primaria presenta un máximo de aproximadamente $9 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para el mes de noviembre y diciembre de 1993, las tasas mínimas se registraron en los meses de agosto y septiembre no llegando a ser mayores de $3 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (Fig. 5).

La distribución de la concentración de clorofila *a* mas fco-pigmentos no presenta un comportamiento estacional muy claro, aunque si se observa un aumento de la concentración para la época de otoño, con un máximo de aproximadamente $3.0 \text{ mgCl a m}^{-3}$ para noviembre de 1992. Para el resto del año se presentan concentraciones del máximo menores o de aproximadamente 1 mgCl a m^{-3} . Los valores superficiales de concentración de clorofila son menores de 1 mgCl a m^{-3} para el mayor tiempo del año, con una concentración máxima en la superficie de 2 mgCl a m^{-3} en la época de otoño y solamente en los meses de octubre a principios de diciembre se presentan valores mayores de 1 mgCl a m^{-3} (Fig. 6).

Al contrario de la producción primaria y la concentración de clorofila, la temperatura presenta una estacionalidad bien marcada con un cambio bastante pronunciado durante el

Productividad primaria, Cuenca Delfin



Clorofila + feopigmentos, Cuenca Delfin

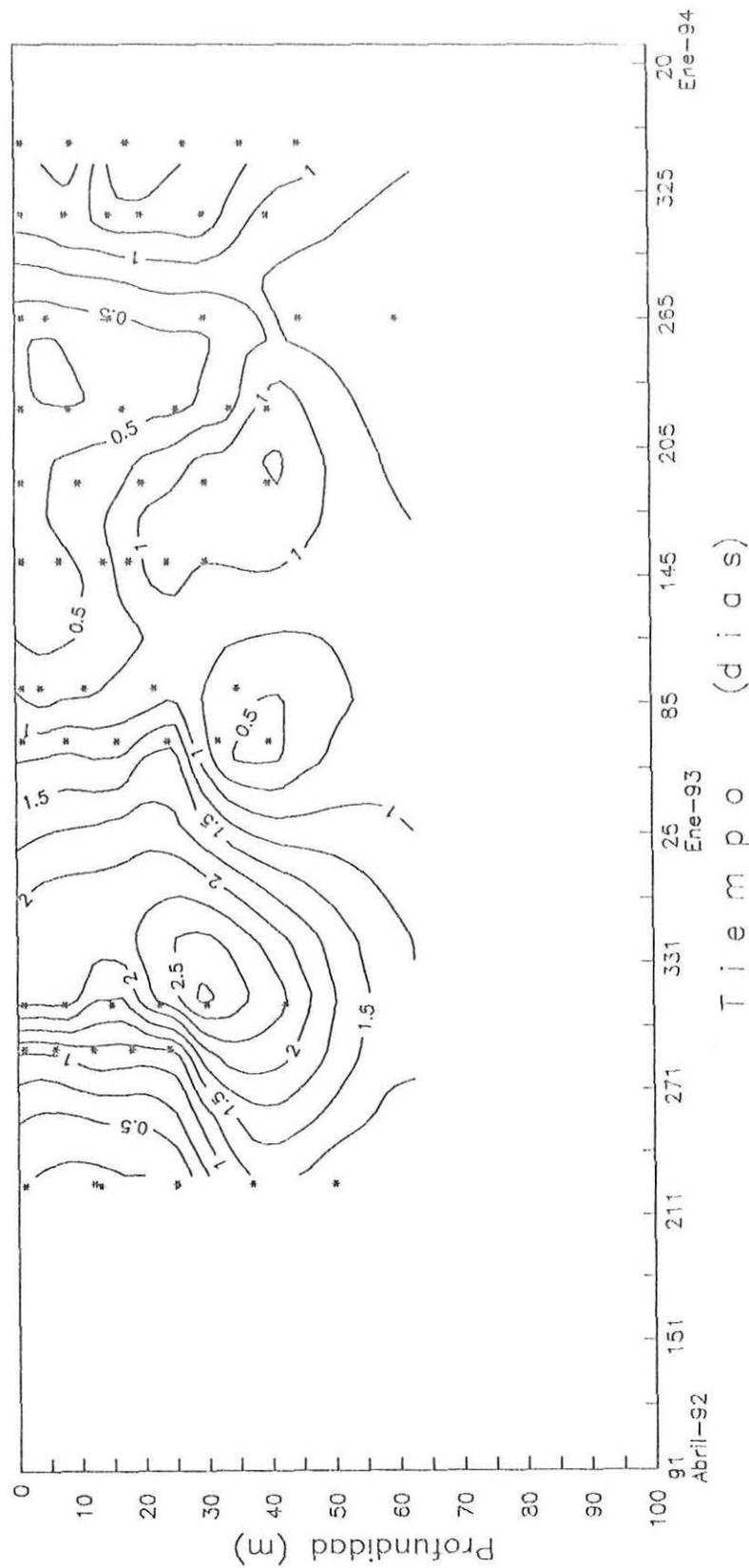


Figura 6. Distribución temporal de la concentración de clorofila a más feopigmentos (mgCl a m^{-3}) en la Cuenca Delfin (parte norte del Golfo de California).

Temperatura, Cuenca Delfin

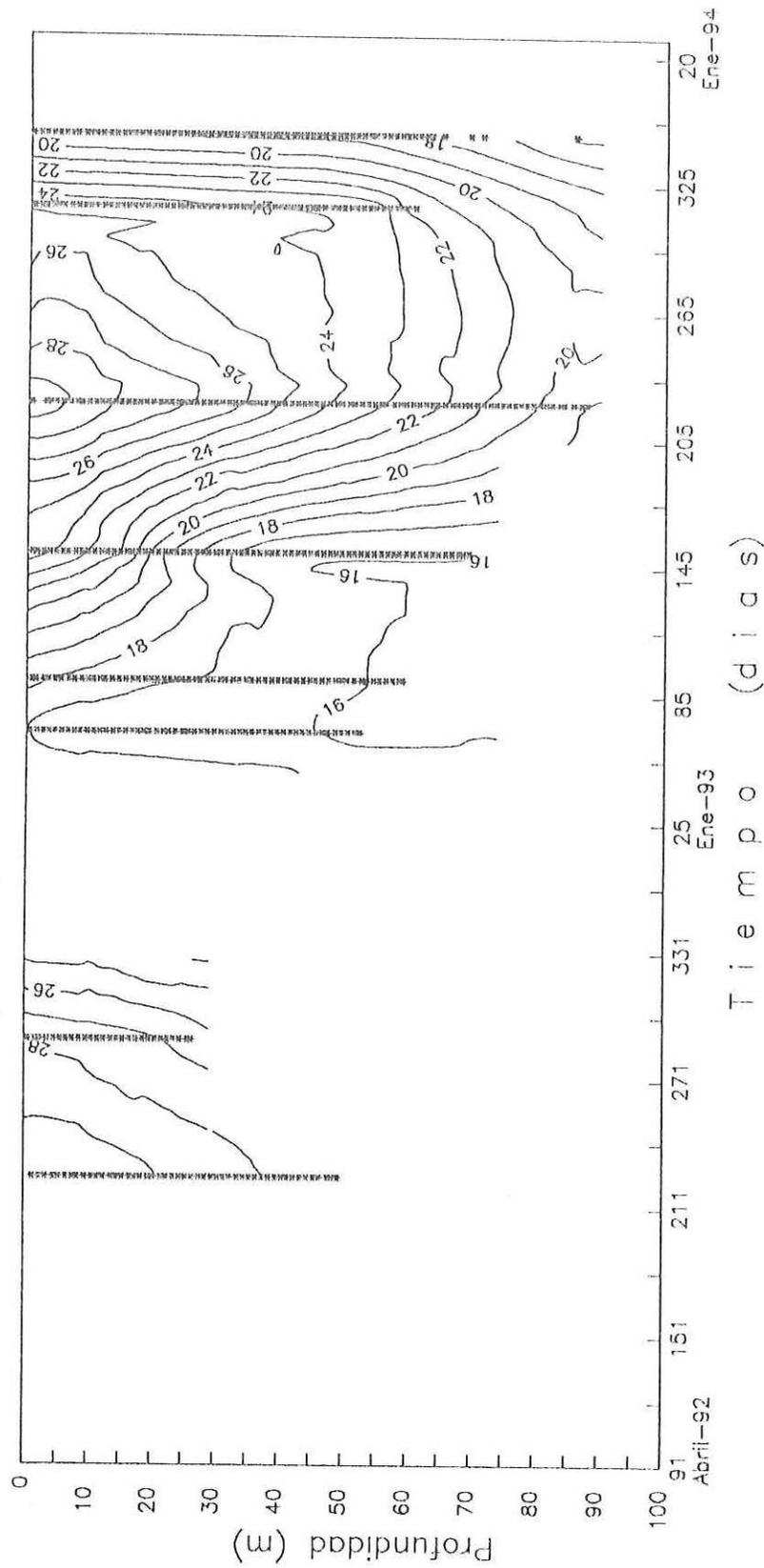


Figura 7. Distribución temporal de la temperatura (°C) en la Cuenca Delfin (parte norte del Golfo de California).

año. Se observa un máximo superficial de aproximadamente 30 °C para el mes de agosto y un mínimo de 17 °C en el mes de enero (Fig. 7). El descenso de la temperatura es muy pronunciado entre los meses de noviembre a diciembre, con una diferencia de aproximadamente 5°C de la temperatura superficial entre estos dos meses. Asimismo, se presenta una estratificación mayor para la época de primavera y verano y menor en invierno, donde no se presenta grandes cambios de la temperatura con la profundidad (Fig. 7).

III.3 Golfo de California (cruce MOCE2).

Se presentó un intervalo muy amplio de los valores de productividad primaria para las estaciones realizadas en el cruce MOCE2. Con un valor máximo de productividad primaria de 30.6 mgC m³ h⁻¹, que se midió en la estación 5, donde se presentó un evento de marea roja.

Agrupando las estaciones de acuerdo a los valores de productividad primaria medida, se puede establecer arbitrariamente tres condiciones: estaciones que presentan valores máximos de productividad primaria menores de 5 mgC m³ h⁻¹, estaciones con valores máximos entre 5 y 10 mgC m³ h⁻¹ y estaciones con valores mayores de 10 mgC m³ h⁻¹.

Las estaciones que presentaron una tasa de fotosíntesis máxima menor a 5 mgC m³ h⁻¹ fueron la estación 1 que se presentó en la parte central del Golfo de California; la estación 3, en la Cuenca Delfín y la estación 7 enfrente de Mazatlán. Se presentaron 2 estaciones con valores de productividad primaria entre los 5 y 10 mgC m³ h⁻¹; las cuales fueron la estación 3 (Fosa Wagner) y la estación 6 en la parte sur del Golfo de California, cerca de la costa este. La estación 4 y 5 presentaron los valores más altos de productividad primaria.

Con respecto a la productividad primaria integrada en la columna de agua (zona eufótica), en la mayoría de las estaciones se presenta un valor similar de esta variable (Fig. 8), excepto la estación mas al norte del Golfo ($0.170 \text{ mgC m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), la estación cerca del Canal de Ballenas ($0.180 \text{ mgC m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) y la estación 5 donde se presentó el evento de marea roja ($0.384 \text{ mgC m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), las demás estaciones presentan un intervalo de productividad primaria integrada entre 0.083 a $0.094 \text{ mgC m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Este patrón es muy similar para los valores de concentración de clorofila a integrada presentándose el máximo valor en la estación 5 ($70.5 \text{ mgCla m}^{-3}$) y un valor mínimo de 23 mgCla m^{-3} , en las estaciones 7,2 y 1.

La distribución de la clorofila a presenta un patrón similar al de la productividad primaria con un máximo de 6 mgCla m^{-3} , medido en la estación 5 (evento de marea roja) y un mínimo de 0.14 medido en la estación 7 (enfrente de Mazatlán). El valor máximo de concentración de clorofila en la superficie se midió, asimismo en la estación 5 (2 mgCla m^{-3}) y el mínimo en la estación mas al sur del Golfo.

Se presentó un máximo de temperatura superficial de 30°C en la estación 7 (cerca de Mazatlán) y una mínima de 17°C en la estación 4, en la zona de las grandes islas (Cauel Salsipuedes). En general en las demás estaciones se midió una temperatura superficial entre los 18.5 y 21.9°C .

III.1.4 Comparación de la productividad primaria con diferentes tratamientos.

Se utilizó la prueba no paramétrica de Wilcoxon (Sokal y Rohlf, 1981) para la comparación de los resultados de los diferentes tratamientos de las muestras de productividad primaria.

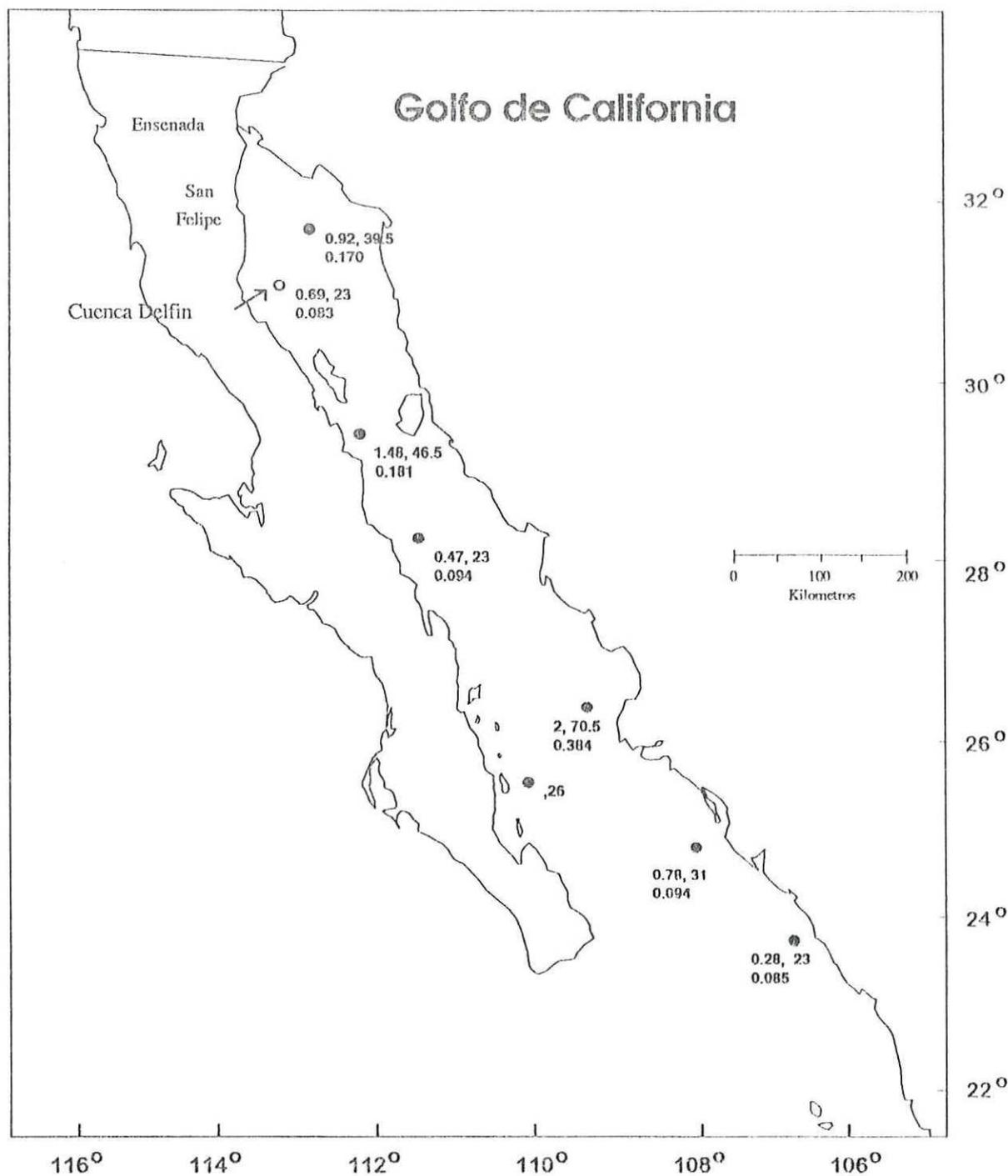


Figura 8. Clorofila *a* superficial (mgCl_a m⁻³), clorofila *a* integrada (mgCl_a m⁻²) y productividad primaria integrada en la zona eufótica (gC m⁻² h⁻¹) medidos durante el crucero oceanográfico MOCE2, al Golfo de California. los valores están en el orden mencionado.

Las mediciones de productividad primaria de las muestras a las que se les agregó EDTA no fueron significativamente diferentes ($0.2 < P < 0.5$, $n=45$) de las que no se les agregó EDTA.

Cuando se comparó los resultados de productividad primaria de las muestras que se incubaron fuera de los tubos de acrílico contra las que no se incubaron fuera, no se obtuvieron diferencias significativas entre estas dos condiciones ($P > 0.5$, $n=24$). Asimismo, no existieron diferencias significativas (para todos $P < 0.5$) cuando se comparó estos tratamientos por niveles de irradiancia (100, 33 y 10% de la irradiancia subsuperficial; $n=8,7$ y 9 respectivamente).

En el tratamiento donde sí existieron diferencias significativas ($P < 0.01$, $n=85$) fue cuando se utilizó dos diferentes tipos de filtros para la recolección del material particulado. La productividad primaria fue aproximadamente 6% mayor al utilizar filtros de fibra de vidrio (Fig. 9) que al usar filtros de membrana. La relación entre los filtros de fibra de vidrio (GF/F) y de membrana (GN-6) es $GF/F = 0.64 + 1.06(GN-6)$, donde el intercepto no es significativamente diferente a 0 (prueba t-student; $0.2 < P < 0.5$, $n=94$) y la pendiente es significativamente diferente de 1 (prueba t-student, $0.01 < P < 0.02$, $n=94$).

Se utilizó para las comparaciones posteriores entre la productividad primaria y la fluorescencia natural los datos obtenidos utilizando los filtros de membrana (GN-6).

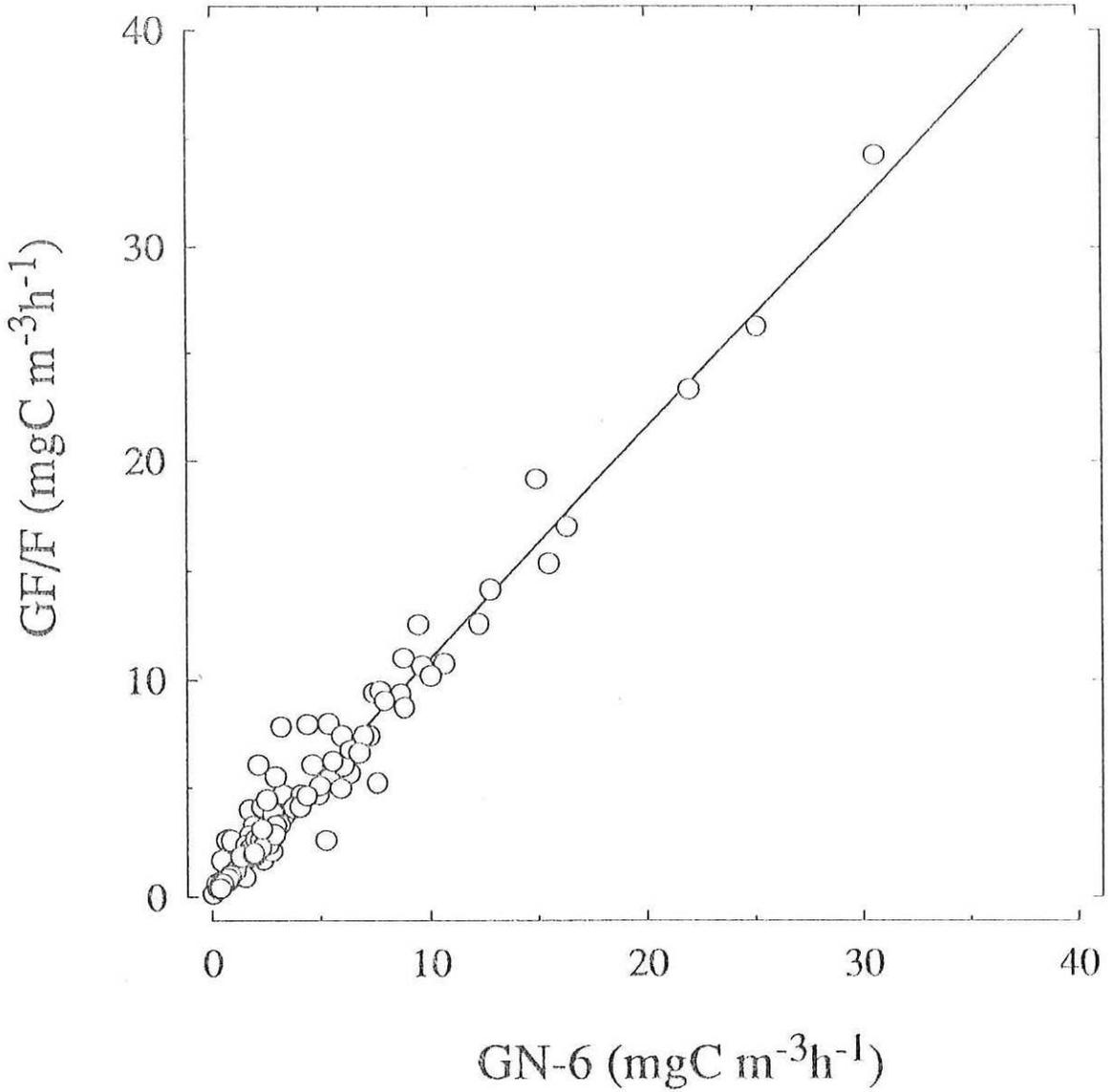


Figura 9. Productividad primaria en aguas del Pacífico Mexicano (Corriente de California, Cuenca Delfín y Golfo de California) utilizando filtros de fibra de vidrio (Whatman, GF/F) y filtros de membrana de acetato de celulosa (Gelman, GN-6). La relación lineal es $GF/F = 0.64 + 1.06(GN-6)$.

III.2 Fluorescencia natural.

III.2.1 Problemas potenciales del método de fluorescencia natural.

La medición cuantitativa de la emisión de fluorescencia natural presenta algunos errores potenciales, se trató de estimar su influencia en la medición de esta variable

III.2.1.1 Estimación cuantitativa de la atenuación de la señal de fluorescencia desde su origen al sensor.

El valor reportado para la atenuación de la señal de la fluorescencia (Kiefer et al., 1989; Chamberlain et al., 1990) es la absorción del agua y del fitoplancton a 683 nm, definido en base al espectro de emisión de la fluorescencia descrito como una curva gaussiana con un máximo a 685 nm y un ancho de banda de 25 nm. Sin embargo, el espectro de emisión de fluorescencia *in vivo* es diferente al reportado por estos autores (Haardt y Maske, 1986; Maske y Haardt, 1987), por lo que el coeficiente de atenuación sería distinto considerando toda la banda espectral de emisión de fluorescencia *in vivo*.

Para estimar la absorción cuantitativa de la emisión de la fluorescencia se necesita conocer la banda espectral de detección del sensor de radiancia ascendente. Esta banda se estimó mediante la luz de la lámpara de un espectrofotómetro y un arreglo de espejos que permitían dirigir el haz de luz directamente a la ventana del sensor. Se midió la respuesta del sensor cada 10 nm desde 631 hasta 750 nm. Se obtuvo que la banda de detección del sensor es desde los 650 nm aproximadamente a los 750 nm con un pico de sensibilidad entre los 680 y 690 nm. Esta medición no tomó en cuenta el espectro de energía de la luz utilizada.

La absorción de la señal de fluorescencia (a_{F_f}) va a estar dada por la suma de los componentes de absorción (a ; m^{-1}) en la banda espectral de emisión de fluorescencia de la clorofila a ponderada por esta emisión:

$$a_{F_f} = \frac{\int_{650}^{750} a(\lambda) F_f(\lambda) d\lambda}{\int_{650}^{750} F_f(\lambda) d\lambda}, \quad (6)$$

para nuestros cálculos

$$\int_{650}^{750} F_f(\lambda) d\lambda = 1. \quad (7)$$

En la región espectral de emisión de fluorescencia, la principal absorción es debido al agua (a_w) y a la clorofila a (a_{cla}) que está definida por el coeficiente específico para la absorción de clorofila a ($*a_{cla}$; $m^2 \text{ mgCla}^{-1}$) y la concentración de clorofila a (Cla ; mgCla m^{-3})

$$a = a_w + *a_{\text{Cla}} \text{ Cla}. \quad (8)$$

Representamos la curva estándar de emisión de la fluorescencia como la suma de tres curvas tipo gaussianas con su media a diferentes longitudes de onda (Fig. 10), estas curvas fueron caracterizadas por Haardt y Maske (1986), estableciendo que la curva principal representa aproximadamente un 75% de la emisión total, con una media a los 681 nm y con un ancho de banda a la mitad del máximo (ABMM) de 24 nm ($\sigma=10$ nm); un segundo

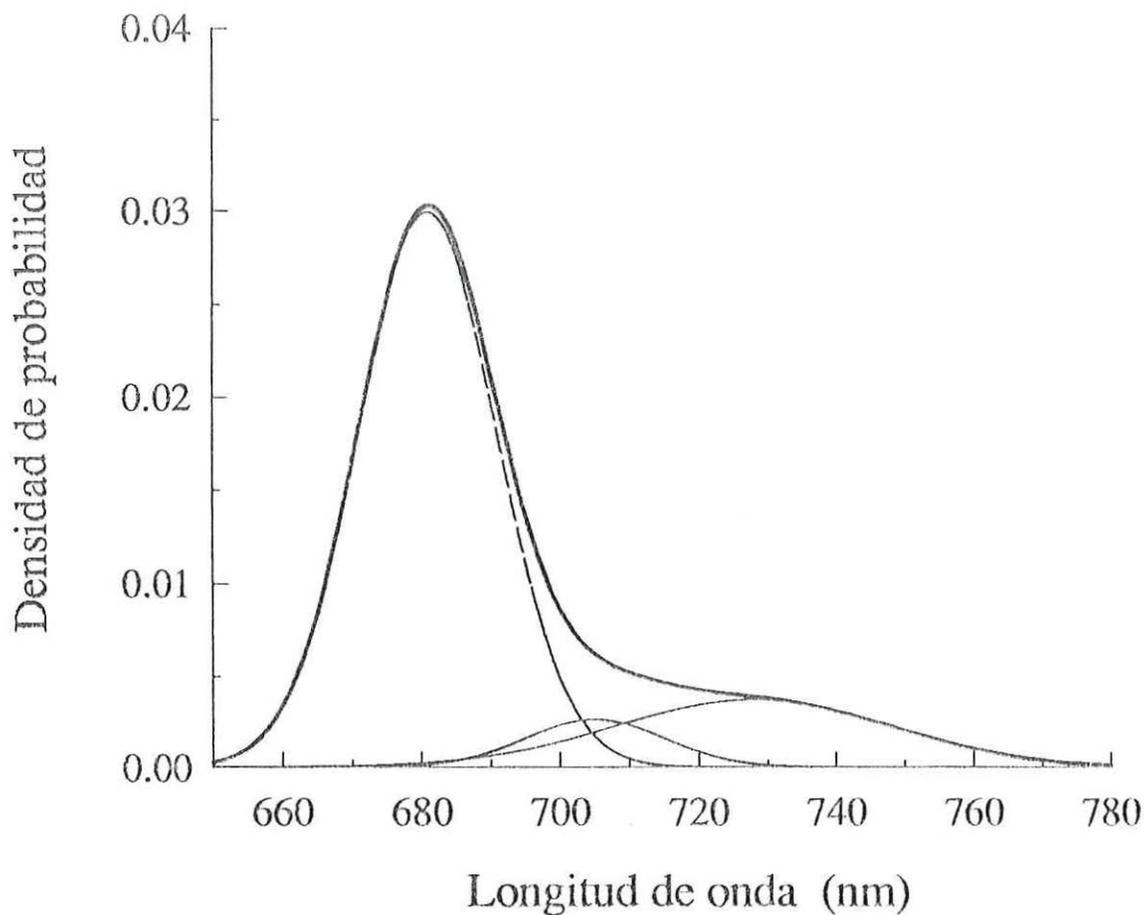


Figura. 10. Curva estándar de emisión de fluorescencia *in vivo* del fitoplancton, definida como la suma de tres curvas gaussianas. Componente 1 = 75%, $\mu=681$ nm y ancho de banda a la mitad del máximo (ABMM)=10 nm; componente 2 = 6.5%, $\mu=708$ nm y ABMM=24 nm; componente 3 = 18.5%, $\mu=730$ y ABMM=20nm.

componente se puede representar a los 708 nm con un ABMM de 24 nm también, pero representa solo un 6.5% de la emisión total, el tercer componente presenta un ABMM mayor (59 nm; $\sigma=20$ nm) y una media entre los 730 y 737 nm (se estableció a los 730 nm) y representa un 18.5% de la emisión total de la fluorescencia.

Una vez establecida la curva de emisión de fluorescencia determinamos los componentes de absorción para la región espectral entre los 650-750 nm. La absorción del agua para esta banda fue tomada de Pegau y Zaneveld (1993) y el coeficiente de absorción específico para la clorofila *a* fue representado, como una curva gaussiana con una media a los 674 nm con un ABMM de 21.87 nm ($\sigma=9.37$ nm) de acuerdo a Hopffner y Sathyendranath, (1991; componente 11 de su publicación).

La figura 11 muestra la curva de emisión de la fluorescencia en unidades relativas con respecto al máximo, mas los componentes de absorción en esta banda espectral. De acuerdo a esta representación e integrando numéricamente en la región de 650 a 750 nm obtuvimos que la absorción de la fluorescencia debido al agua en la banda espectral de emisión de la clorofila *a* es igual a 0.709 m^{-1} y el coeficiente de absorción específico de la clorofila *a* en la misma región es $0.019 \text{ m}^2 \text{ mgCla}^{-1}$, por lo tanto:

$$a(F_f) = 0.709 + 0.019\text{Cla} . \quad (9)$$

III.2.1.2 Profundidad abajo del sensor donde se esta originando la señal de fluorescencia

La señal de la radiancia ascendente detectada por el sensor es una integración con respecto a la profundidad de la fluorescencia emitida por el fitoplancton, por lo que al

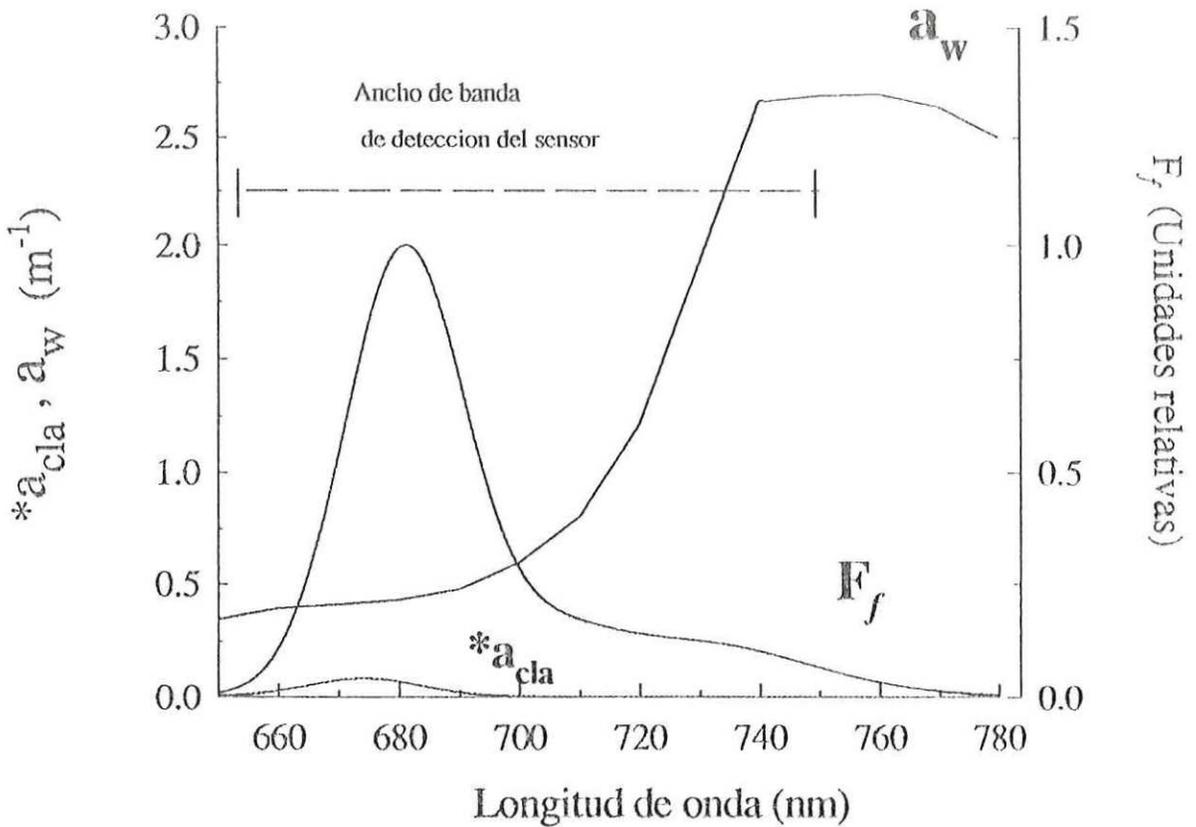


Figura. 11. Componentes de absorción en la banda espectral de la emisión de fluorescencia *in vivo* (F_f). a_w (m^{-1}) coeficiente de absorción debido al agua sin partículas, $*a_{cla}$ ($m^2 \text{ mgCla}^{-1}$) coeficiente de absorción específico de la clorofila *a*. La respuesta de sensor en banda de detección (línea discontinua) se consideró constante, para todas las longitudes de onda.

comparar las mediciones cuasi-continuas del perfilador de fluorescencia natural con las mediciones puntuales de productividad primaria necesitamos saber de donde se origina la mayor parte de la señal de fluorescencia natural. Para investigar este punto se realizó una simulación numérica con diferentes condiciones de concentración de clorofila a para determinar el efecto del cambio de esta variable a la profundidad de integración de la señal.

En base a simulaciones numéricas se determinó la profundidad en donde se origina el 50% de la señal integrada de fluorescencia natural, definimos esta profundidad como $Z_{50\%}$, la cual sirvió como punto de comparación entre diferentes condiciones de concentración de clorofila a . Se estableció tres condiciones diferentes de concentración de clorofila a : concentración de clorofila constante (condición A), concentración de clorofila aumentando (condición B) y disminuyendo (condición C), esto es, cuando se presenta un máximo subsuperficial de concentración de clorofila.

Se escogió un perfil real de distribución vertical de clorofila a , obtenido mediante un fluorímetro (Sea Tech) *in-situ* para la fecha de muestreo del 17 de agosto 93 (Fig. 12), para representar la razón de cambio de la concentración de clorofila con la profundidad. Establecimos un valor arbitrario de la concentración inicial de $1 \text{ mgCl}a \text{ m}^{-3}$ y de acuerdo al perfil este aumenta hasta aproximadamente un 500% en el máximo de clorofila.

La fluorescencia relativa producida en cada profundidad (z), va a estar en función de la irradiancia descendente (PAR) y de la concentración de clorofila a disponible en cada profundidad z , ya que se estableció como constante la eficiencia cuántica de fluorescencia y el coeficiente específico de absorción para la clorofila a (ecuación. 2 y 3).

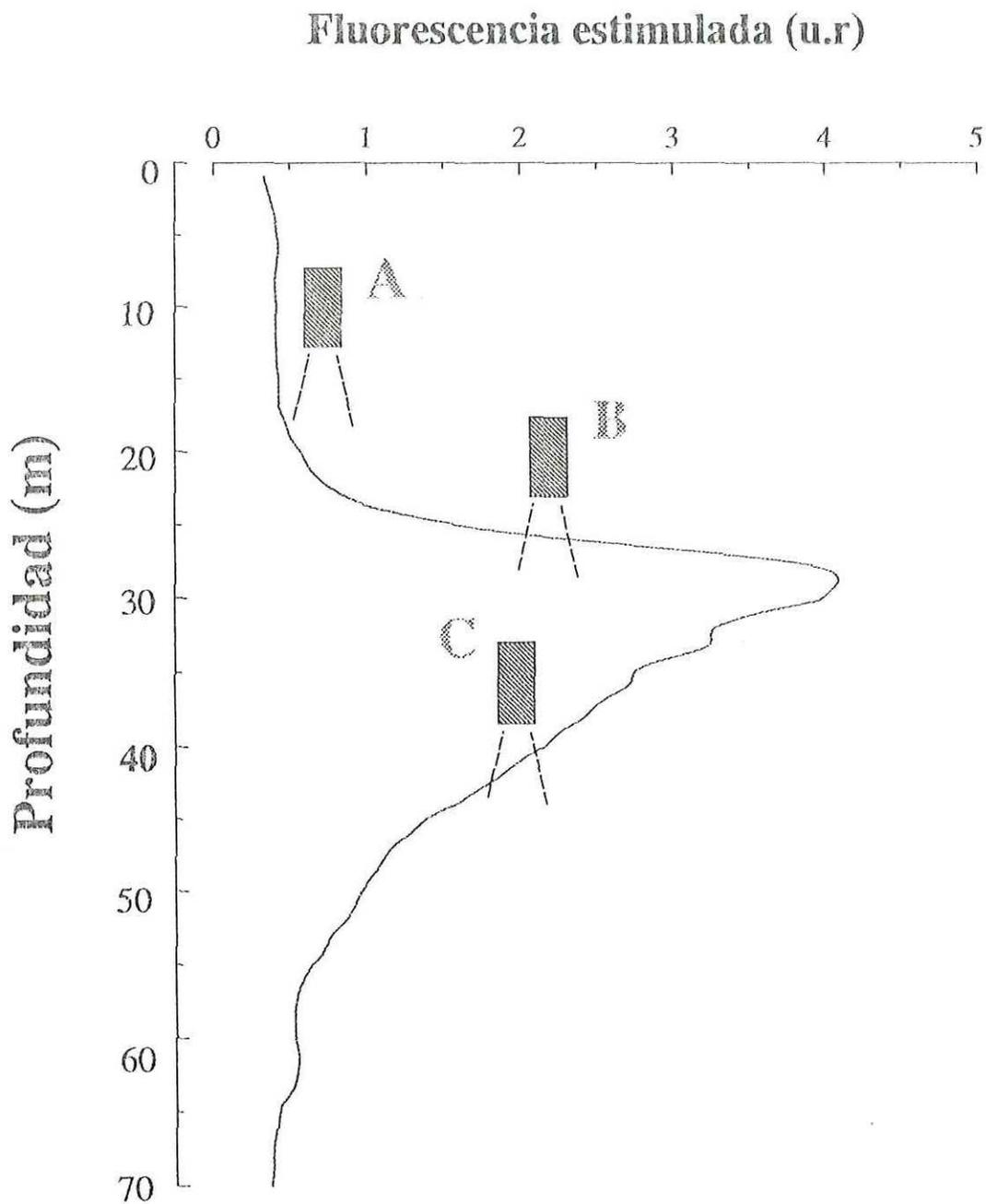


Figura 12. Distribución de la clorofila *a* con profundidad de acuerdo a un perfil de fluorescencia estimulada (unidades relativas; fluorímetro SeaTech) para el 7 de agosto de 1992. Condición A, concentración de clorofila *a* constante con profundidad; condición B, aumento de la concentración con profundidad; condición C, disminución con profundidad.

La irradiancia descendente disminuye exponencialmente con respecto a la profundidad del sensor (z_s) de acuerdo a la ley de Lambert-Beer

$$E_{dz} = E_{dz_s} \exp(-K (z - z_s)), \quad (10)$$

donde E_{dz} es la irradiancia descendente a la profundidad z y E_{dz_s} es la irradiancia descendente en la profundidad del sensor ($z_s=0$), la cual la consideramos como un 100%. K , es el coeficiente de atenuación de luz difusa, el cual está en función principalmente de la población fitoplanctónica más sus partículas detritales, por lo que se puede representar según Kiefer et al. (1989) como

$$K = \frac{(a_w + {}^{\circ}a_p \text{Cla})}{\bar{\mu}_d}, \quad (11)$$

donde a_w es la absorción debido al agua en la región del PAR y ${}^{\circ}a_p$ es la absorción específica debido a fitoplancton y detritus, $\bar{\mu}_d$ es el coseno promedio de la irradiancia descendente (tomado como 0.8; Jerlov, 1976).

Para nuestra modelación se tomó los valores de los componentes de absorción de Kiefer et al. (1989), quedando K como:

$$K = \frac{(0.04 + 0.03\text{Cla})}{0.8}. \quad (12)$$

La producción de fluorescencia en z calculada con la ecuación 2 y 3 para la columna de agua abajo de sensor, disminuye exponencialmente con la distancia que recorre hasta llegar

al sensor, por lo tanto se calculó la disminución de esta señal de manera análoga a la disminución de la irradiancia, con la excepción de que el coeficiente de atenuación para este caso está representado por el coeficiente de absorción para la banda espectral de emisión de fluorescencia (ecuación 9). Cuando se obtiene la señal de fluorescencia de Z en Z_S se procede a integrar esta señal con la profundidad, se consideró una profundidad de integración de 10 metros.

La profundidad de integración entre las tres condiciones no cambia grandemente, presentándose el 50% de la señal para la condición de la clorofila a constante (A) a los 0.8 m y el 95% se presentó a los 3.6 m del sensor. Para la condición B, $Z_{50\%}$ se presentó a 1m de distancia del sensor. Para la disminución de la clorofila a con profundidad (condición C) la distancia $Z_{50\%}$ se presentó a los 0.6m. En base a estos resultados, para la comparación entre F_c y F_f , se utilizó una medición de F_f 0.8 m arriba de la profundidad donde se tomó las muestras (F_c). Estableciendo que los cambios en la concentración de clorofila a con profundidad no cambian grandemente la profundidad de integración (Fig. 13).

III.2.1.3 Contaminación de la señal de radiancia ascendente por la dispersión elástica de la luz de sol.

La radiancia ascendente que presente una contribución significativa de la dispersión hacia atrás de la luz del sol (L_{ub}) no se podrá utilizar para calcular la fluorescencia natural a menos que se cuantifique esta señal. Se trató de estimar la contribución de L_{ub} mediante el uso de una placa difusora abajo del sensor de radiancia ascendente.

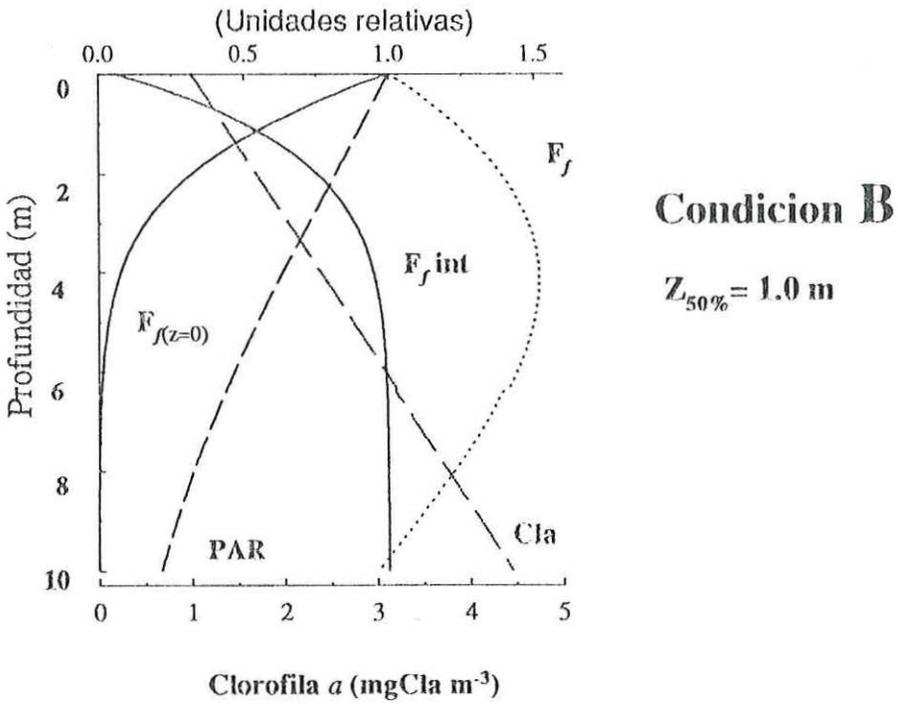
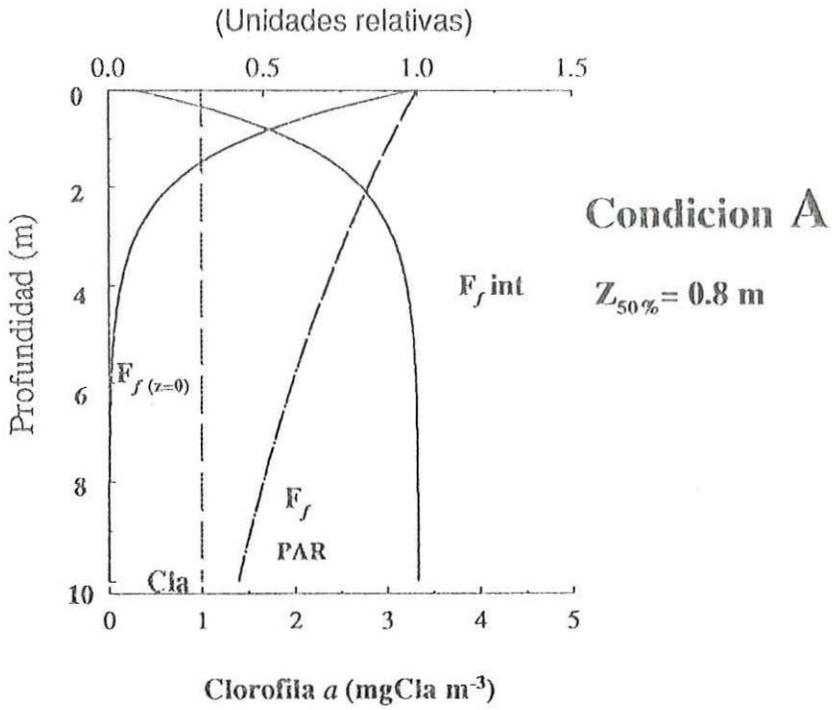


figura 13. Ver siguiente hoja.

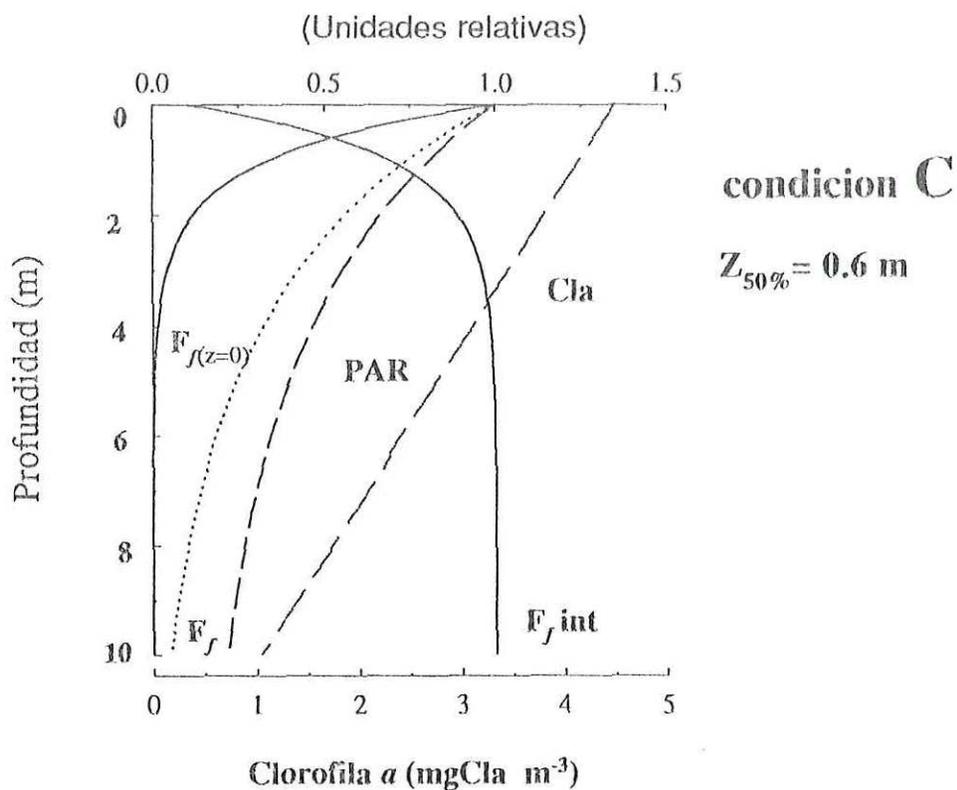


Figura 13. Profundidad donde se presenta el 50% de la integración de la señal de fluorescencia natural ($Z_{50\%}$) para tres diferentes condiciones de la distribución de concentración de la clorofila a , de acuerdo a simulaciones numéricas. PAR (radiación fotosintéticamente activa), $F_f \text{ int}$ (fluorescencia integrada), F_f (fluorescencia en z) y $F_f(z=0)$ (fluorescencia en $z=0$, profundidad del sensor) se representan en unidades relativas. La concentración de clorofila a (Cla) esta en mgCla m^{-3} .

Analizando los perfiles de la radiancia ascendente (L_u) con placa y sin placa difusora (la figura 14 muestra una comparación típica entre estos dos perfiles), se observa que el perfil con placa tiene un comportamiento bifásico. En la parte baja del perfil, alrededor de los 18 metros a mayor profundidad, el sensor presenta lecturas similares a las del sensor sin placa, arriba de los 18 metros las lecturas de L_u con el sensor con placa se incrementan significativamente y cerca de la superficie las lecturas de L_u son tan altas que el sensor se satura arriba de los 5m aproximadamente.

El hecho de que la L_u del perfilador con placa es similar a la señal del perfilador sin placa después de los 18 m, aún cuando el perfilador con placa solo tiene una profundidad de integración de 30 cm, se explica en base a que la placa aumenta la irradiancia de excitación al doble aproximadamente, produciéndose mas fluorescencia, que a su vez se refleja en la placa hacia el sensor, por lo que existe otro factor 2 de aumento de la señal. Por este motivo este factor de amplificación de 4 da como resultado una señal con placa similar a la señal sin placa si la fluorescencia es la única fuente de fotones detectada por el sensor. Esto se comprobó en base a simulaciones numéricas similares al cálculo de $Z_{50\%}$.

La teoría básica para comparar los perfiles con y sin placa difusora, consiste en que la señal de radiancia ascendente (L_u) medida por el sensor, es la emisión de la fluorescencia más la radiancia producida por dispersión elástica hacia atrás de la luz de sol (L_{ub})

$$L_u = F_f + L_{ub}, \quad (13)$$

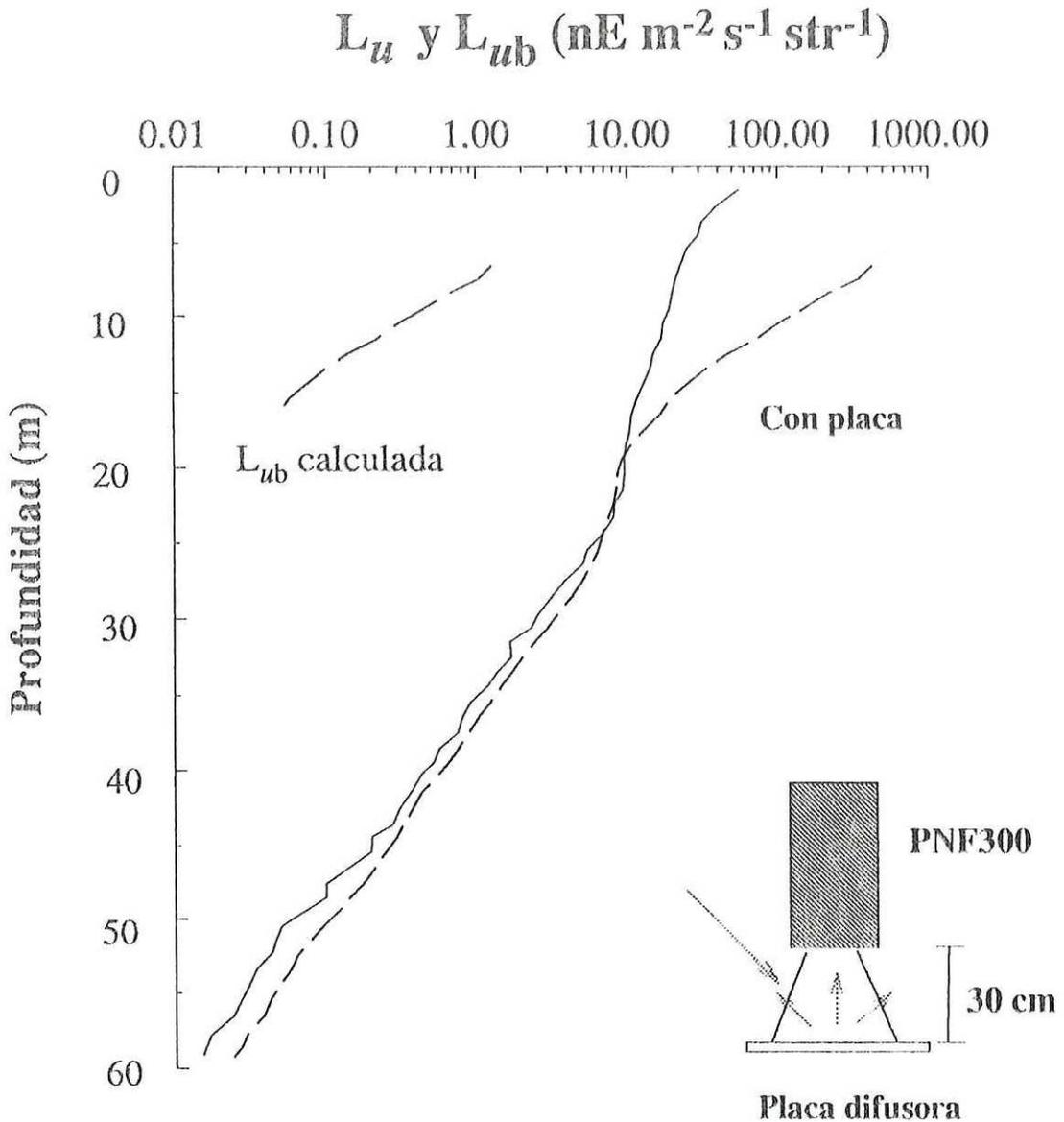


Figura 14. Distribución de la radiancia ascendente (L_u) con profundidad para la fecha 7 de agosto de 1992, medida sin placa y con placa difusora abajo del sensor (esquema inferior). Asimismo, se presenta el cálculo de la dispersión hacia atrás de la luz de sol (L_{ub}).

donde L_{ub} depende de la reflectancia (R), y de la irradiancia descendente E_d . Si R para la banda entre 650 a 750 nm es aproximadamente 0.001 para aguas oceánicas (J. Mueller, SDSU, com. personal) la radiancia medida por el sensor de fluorescencia natural es

$$L_u = F_f + 0.001E_d. \quad (14)$$

En el caso del sensor con placa, se espera que casi todo el flujo de fotones hacia abajo se estén reflejando en una manera difusa hacia arriba por lo que E_d es aproximadamente igual a E_u (irradiancia ascendente). Sin embargo, como el sensor mide L_u , se tiene que relacionar esta radiancia ascendente medida a la irradiancia ascendente., esto se logra si se considera que L_u medida de la reflexión de la placa es igual a E_u/π donde $1/\pi$ convierte la radiancia a irradiancia en un campo de luz difusa, suponiendo que la placa presenta la condición de un reflector Lambertiano (Kirk, 1983). Considerando la definición de la reflectancia de la radiancia (R) que es L_u/E_d y si la placa presenta un albedo de aproximadamente 100% ($R=1$), entonces la señal recibida con la placa $L_{u(c/placa)}$ es

$$L_{u(c/placa)} = F_f + E_d / \pi. \quad (15)$$

Por lo tanto, la relación entre las mediciones con y sin placa será: $L_u = 0.001*\pi L_{u(c.placa)}$, que nos estaría dando una estimación de la contribución de dispersión elástica hacia atrás de la luz de sol.

Obtuvimos que la dispersión hacia atrás de la luz de sol estimada, es aproximadamente un 3% de la L_u que está recibiendo el sensor para los 8 metros y llega a ser mínima

(aproximadamente 1.5%) para los 10 metros. Para los 6 metros L_{ub} es alrededor de un 5%, y puede despreciarse para profundidades mayores (Fig. 14). En base a estos resultados para las comparaciones de la productividad primaria y la fluorescencia natural se utilizaran solo datos de profundidades mayores de los 5 metros.

El problema principal del uso de la placa reflectora fue que cerca de la superficie se satura el sensor de radiancia ascendente, por lo que no se puede medir L_u . Otro problema que se presenta es que la placa no es un reflector perfecto, por lo que se esta subestimando el valor de L_{ub} en un 5%, de acuerdo a la reflectividad que presenta la placa de teflón, que es de un 95% aproximadamente.

III.3 Comparación entre los dos métodos.

En la comparación de los dos métodos solo se utilizaron los datos de una profundidad mayor a los 5 m. Se realizaron los análisis con un total de 65 pares de datos, que representan diferentes muestreos en los cuales se tienen mediciones simultáneas de fluorescencia natural y productividad primaria. Asimismo, se utilizó solo los resultados de la productividad primaria obtenida con filtros de membrana GN-6.

Para los dos métodos se tiene un intervalo amplio de valores de productividad primaria y fluorescencia natural, con máximo para la fluorescencia natural de 1279 nmoles cuanta $m^{-3} s^{-1}$, que se midió en la fecha de muestreo donde se presentó el fenómeno de marea roja, el valor mínimo fue de solo 2.86 nmoles cuanta $m^{-3} s^{-1}$ y se presentó cerca del final de la zona eufótica.

De acuerdo a la ecuación (4) que relaciona la fluorescencia natural y productividad primaria, la razón entre las eficiencias cuánticas de los dos procesos es representada por el inverso de la pendiente en un análisis de regresión lineal simple con la productividad primaria como variable independiente, se obtuvo una pendiente de 1.62, con un coeficiente de determinación (r^2) igual a 0.7 (Fig. 15). En base a esto, se presenta una relación de aproximadamente 1.6 fotones emitidos como fluorescencia por un átomo de carbón fijado.

Al realizar un análisis de regresión con un modelo multiplicativo ($y=ax^b$), se obtuvo un coeficiente de determinación más alto (0.83). Al transformar los datos a logaritmo de base 10 y realizar un análisis de regresión lineal el coeficiente de determinación es similar al análisis de regresión con un modelo multiplicativo (0.828).

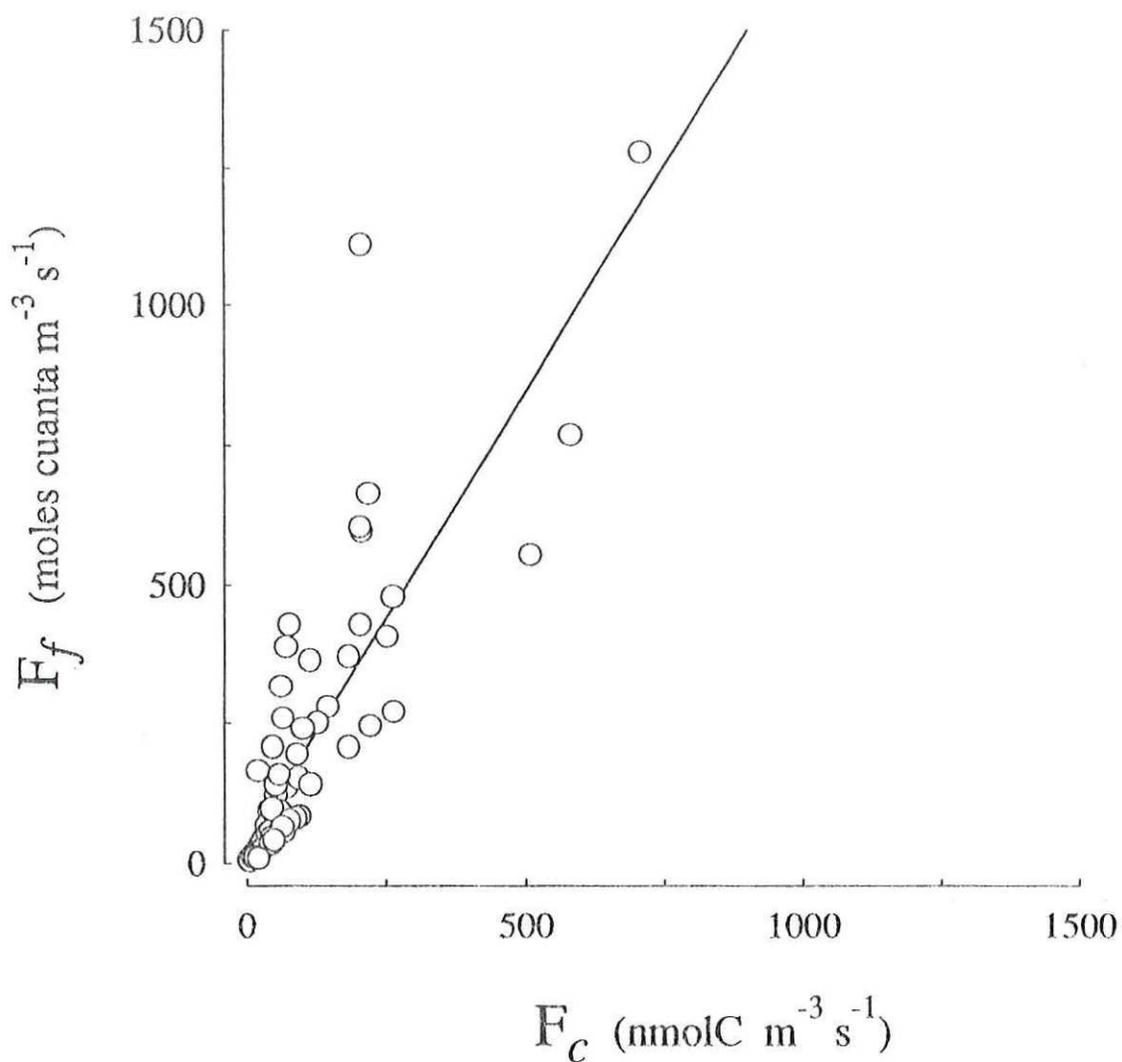


Figura 15. Relación lineal entre la productividad primaria (F_c) y fluorescencia natural (F_f), para todos los datos de los diferentes muestreos. $F_f = 20 + 1.62(F_c)$; $r^2=0.7$.

Por lo tanto, suponiendo que la razón entre las eficiencias cuánticas permanece constante con diferentes condiciones, y aplicando el resultado de la regresión lineal se estimó la productividad primaria a base de las mediciones de fluorescencia natural (Fig. 16a), el coeficiente de determinación será el mismo de la relación anterior (Fig. 15), lo que es interesante de la relación entre la productividad primaria medida y estimada es conocer la distribución de los residuales para determinar si el modelo lineal es el correcto para describir la relación entre estas dos variables.

Los residuales no se distribuyen al azar con respecto a la profundidad (Fig. 16b), por lo tanto la razón entre las eficiencias cuánticas no es constante y depende de otras variables que están relacionadas con la profundidad. En base a esto y de acuerdo con Chamberlain et al. (1990), que proponen que el cambio entre la razón de las eficiencias cuánticas es dependiente de la irradiancia *in-situ*, graficamos la irradiancia escalar medida contra la razón de las eficiencias cuánticas (Fig. 17).

Se excluyó 7 puntos que presentaron un valor de la razón entre las eficiencias cuánticas mucho mayor a la tendencia general, lo cual se atribuyó a una sobrestimación en la medición de la producción primaria, debido probablemente a que estas muestras (de irradiancias bajas) recibieron durante el muestreo una mayor cantidad de luz de la que estarían expuestas, por errores durante la manipulación.

En la figura 17 se observa que existe una disminución de la razón entre las eficiencias cuánticas al aumentar la irradiancia escalar *in-situ*, con un valor máximo de 2.35 ($C \text{ foton}^{-1}$), asimismo existe una gran variabilidad en los valores bajos de irradiancia.

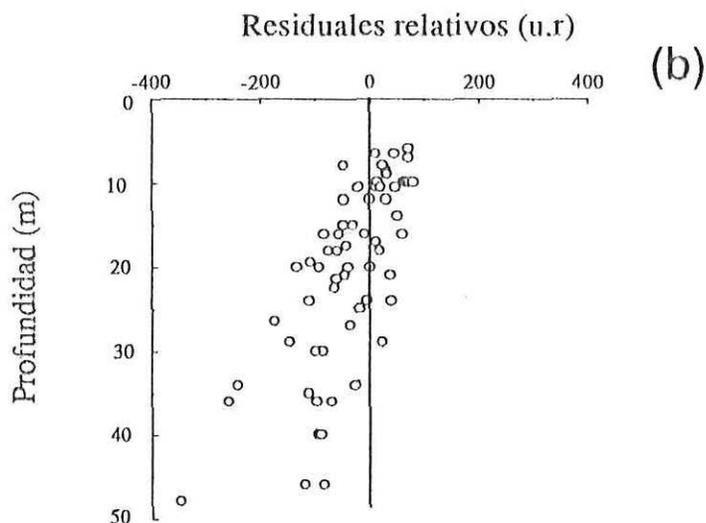
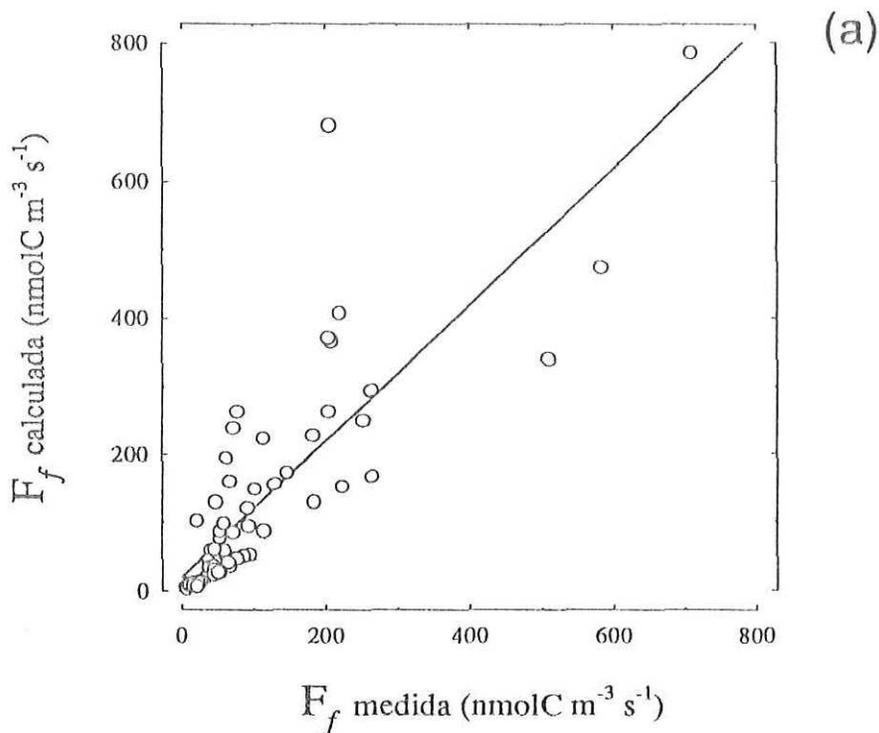


Figura 16. Productividad primaria (F_c) medida contra calculada en base a las mediciones de fluorescencia natural. (a) Relación lineal. (b) Residuales (res) relativos $[(res/F_c \text{ medida}) * 100]$ de la regresión lineal.

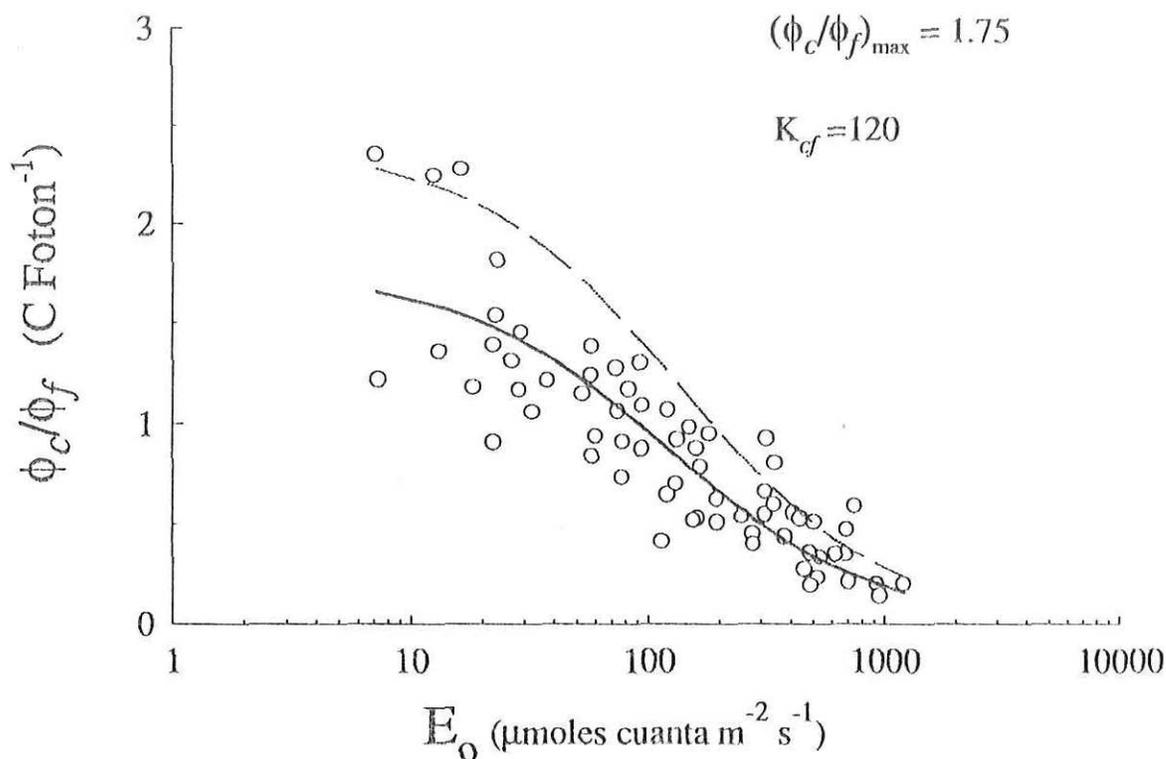


Figura 17. Razón de la eficiencia cuántica de fotosíntesis entre la eficiencia cuántica de fluorescencia (ϕ_c/ϕ_f) contra irradiancia escalar *in situ* (E_o). La línea contnua es el mejor ajuste para todos los datos de este trabajo de acuerdo a la relación propuesta por Chamberlain et al.(1990), con los siguientes parámetros empíricos $(\phi_c/\phi_f)_{\max} = 1.75$ C/foton y $K_{cf} = 120$ $\mu\text{moles cuanta m}^{-2} \text{h}^{-1}$. La línea discontinua representa la relación con los parámetros calculados por Chamberlain et al., (1990).

Chamberlain et al., (1990) proponen una ecuación con constantes empíricas que describe la relación entre la razón de las eficiencias cuánticas y la irradiancia *in-situ*

$$\frac{\phi_c}{\phi_f} = \frac{K_{cf}}{K_{cf} + E_0} \left(\frac{\phi_c}{\phi_f} \right)_{\max}, \quad (16)$$

donde $(\phi_c/\phi_f)_{\max}$ es definida como el valor máximo de la razón entre las eficiencias cuánticas (átomos de carbono por fotón) y K_{cf} ($\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) es el valor de la irradiancia en el cual la razón entre las eficiencias cuánticas es igual a la mitad del máximo.

Utilizando esta relación, mediante un ajuste de regresión no lineal para nuestros datos, se obtuvo un valor para el máximo de la razón entre las eficiencias cuánticas de 1.75 (C fotón⁻¹) y un valor de K_{cf} de $120 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, con un coeficiente de determinación de 0.74 para el ajuste a este comportamiento empírico y un coeficiente de variación de 5.9% para el cálculo del máximo de la razón entre las eficiencias de cuantas y 20% para el cálculo de K_{cf} .

Para determinar si existe un comportamiento característico de la razón de las eficiencias cuánticas por zona de muestreo, se calcularon los parámetros empíricos por separado para la Corriente de California, Cuenca Delfín (parte norte del Golfo de California) y Datos del Crucero de abril de 1992 al Golfo de California (MOCE2). El valor menor para $(\phi_c/\phi_f)_{\max}$ se obtuvo para los datos de la Corriente de California (1.42) y el máximo para los datos del crucero MOCE2 (2.36), para la Cuenca Delfín se presentó un valor de 2.11; el valor máximo de K_{cf} se presentó en la Corriente de California (189) y el mínimo en el crucero MOCE2

(75), para la Cuenca Delfín se obtuvo un valor de 76. Asimismo, se presentó un coeficiente de variación alto para el cálculo de K_{cf} con un valor entre el 29 y 21% para las diferentes zonas; el cálculo de $(\phi_c/\phi_f)_{max}$ presentó un coeficiente de variación menor con valores entre 5 y 11%.

En base al cálculo del intervalo de confianza al 95% (distribución t-student) para las constantes empíricas calculados (Fig. 18a y b) parece existir diferencias significativas entre estos. Los valores para el Golfo de California (Cuenca Delfín y datos del crucero MOCE2) son diferentes a los calculados para la Corriente de California.

Se calculó por separado la eficiencia cuántica de fotosíntesis y de fluorescencia natural suponiendo un valor constante del coeficiente específico de absorción de la clorofila a (ecuación 3), el cual fué de $0.0135 \text{ m}^2 \text{ mgCl}a^{-1}$ (Bricaud et al., 1988).

Al analizar el comportamiento de las eficiencias cuánticas con respecto a la irradiancia escalar *in-situ* (Fig. 19a y b), se observa una disminución de la eficiencia cuántica de fotosíntesis con la irradiancia, presentándose los valores máximos y una mayor dispersión a bajas irradiancia. El intervalo de valores para esta variables es de 0.095 a 0.003 ($\text{molC moles cuanta absorbidos}^{-1}$) con los valores mínimos para muestreos cerca de la superficie con valores de irradiancia escalar mayores a $1500 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Fig. 19a).

El comportamiento de la eficiencia cuántica para la fluorescencia natural no presenta un comportamiento definido respecto a la irradiancia escalar *in-situ*, además presenta una gran variabilidad en todo el intervalo de irradiancia; los valores mínimo y máximo de esta variable son: 0.127 y 0.022 (fotones emitidos fotones absorbidos⁻¹), respectivamente (Fig. 19b).

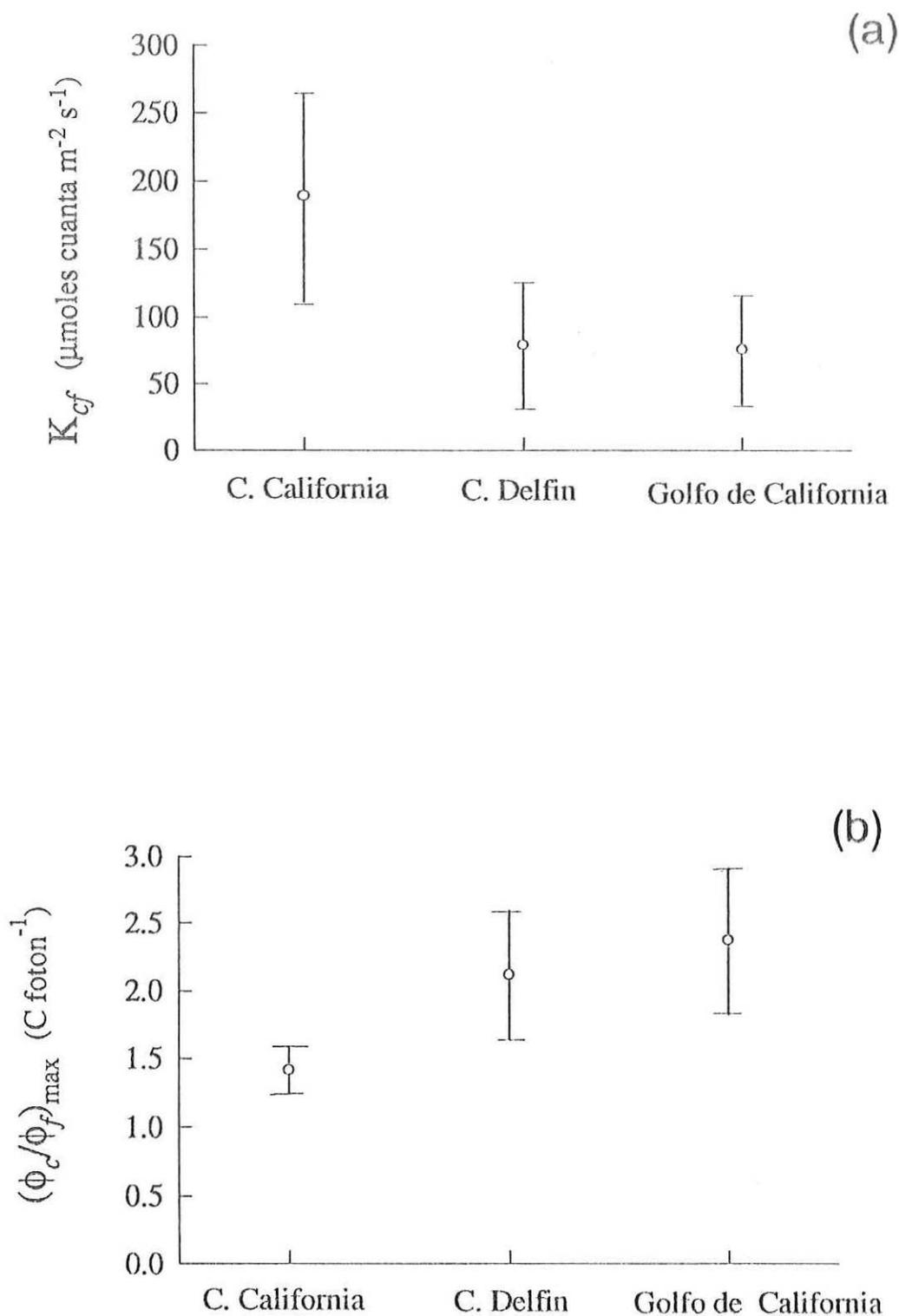


Figura 18. Parámetros empíricos de la relación entre la razón de la eficiencia cuántica por zona muestreada. (a) K_{cf} . (b) $(\phi_c/\phi_f)_{\max}$. Las líneas verticales representan el intervalo de confianza al 95%.

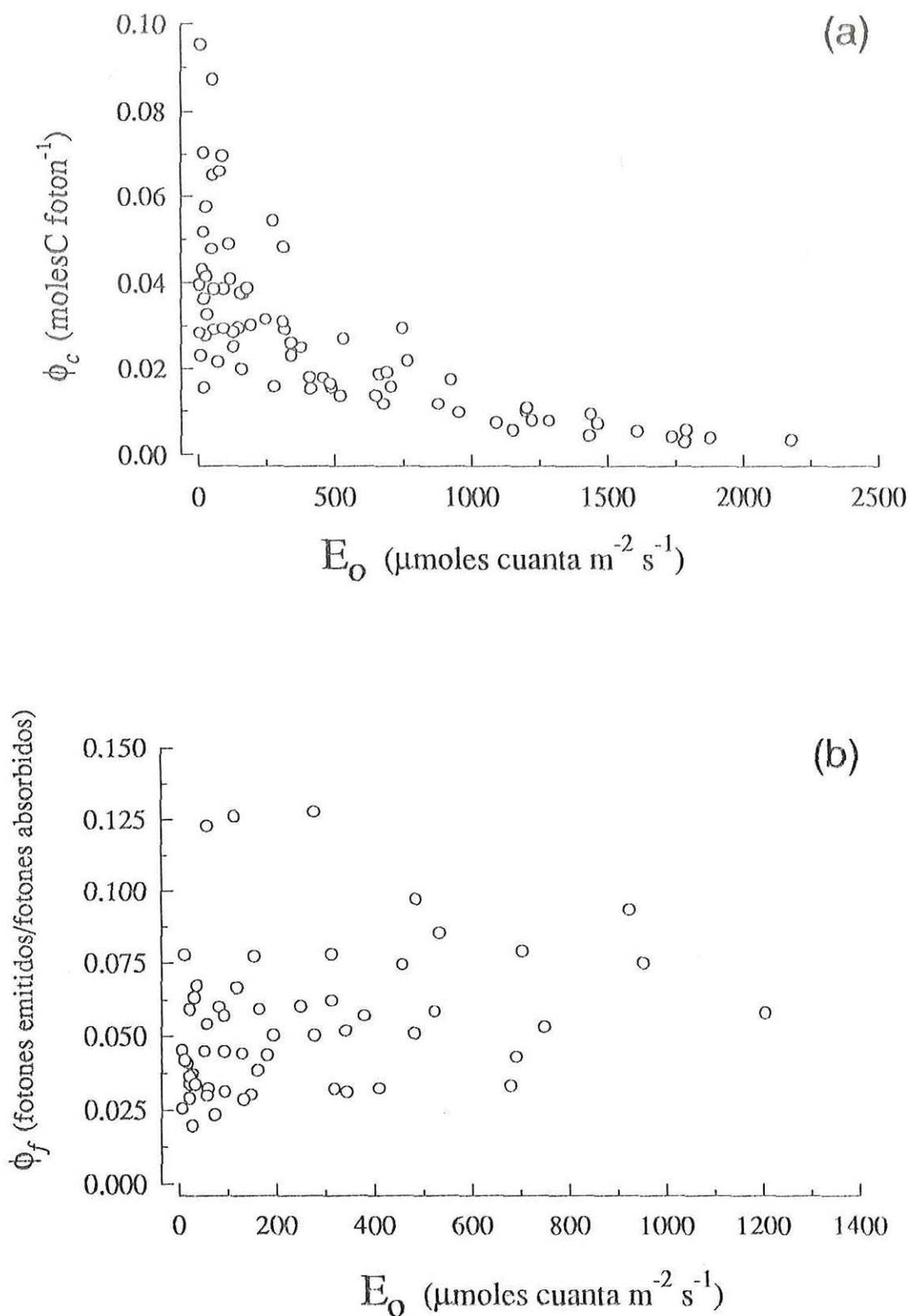


Figura 19. Eficiencia cuántica de (a) fotosíntesis; ϕ_c y (b) fluorescencia; ϕ_f , contra irradiancia escalar *in-situ* (E_0).

De acuerdo a Chamberlain et al. (1990), combinando la ecuación básica que define la relación entre la fluorescencia natural y la productividad primaria (ecuación 4) con la ecuación (16), se puede calcular la productividad primaria tomando en cuenta el cambio de la razón de las eficiencias cuánticas con la irradiancia

$$F_c = \frac{K_{cf} F_f (\phi_c / \phi_f)_{\max}}{K_{cf} + E_o} \quad (17).$$

Se calculó la productividad primaria mediante la fluorescencia natural en base a esta nueva ecuación, se utilizaron los parámetros empíricos calculados para todos los datos y calculados por zonas (Fig. 20). El cálculo de la productividad primaria es similar al utilizar los parámetros para la totalidad de los datos y por zonas. Se observa que la dispersión de los datos disminuye en gran medida en relación al modelo lineal, incrementándose el coeficiente de determinación a 0.83% (Fig. 20a). Sin embargo, al utilizar esta relación existe una subestimación de los valores altos de productividad primaria, presentándose una relación aproximada de 1:1 en los valores bajos.

Se analizó los residuales relativos (residuales/ F_c medida) de la relación de la productividad primaria medida contra la calculada, suponiendo una relación 1:1 que equivaldría al error relativo de la estimación, se observa que no se presentó una tendencia clara con la profundidad (Fig. 20b).

En un trabajo reciente Chamberlain y Marra (1992) reportan que la razón entre las eficiencias cuánticas también depende de la temperatura, por lo que se debe

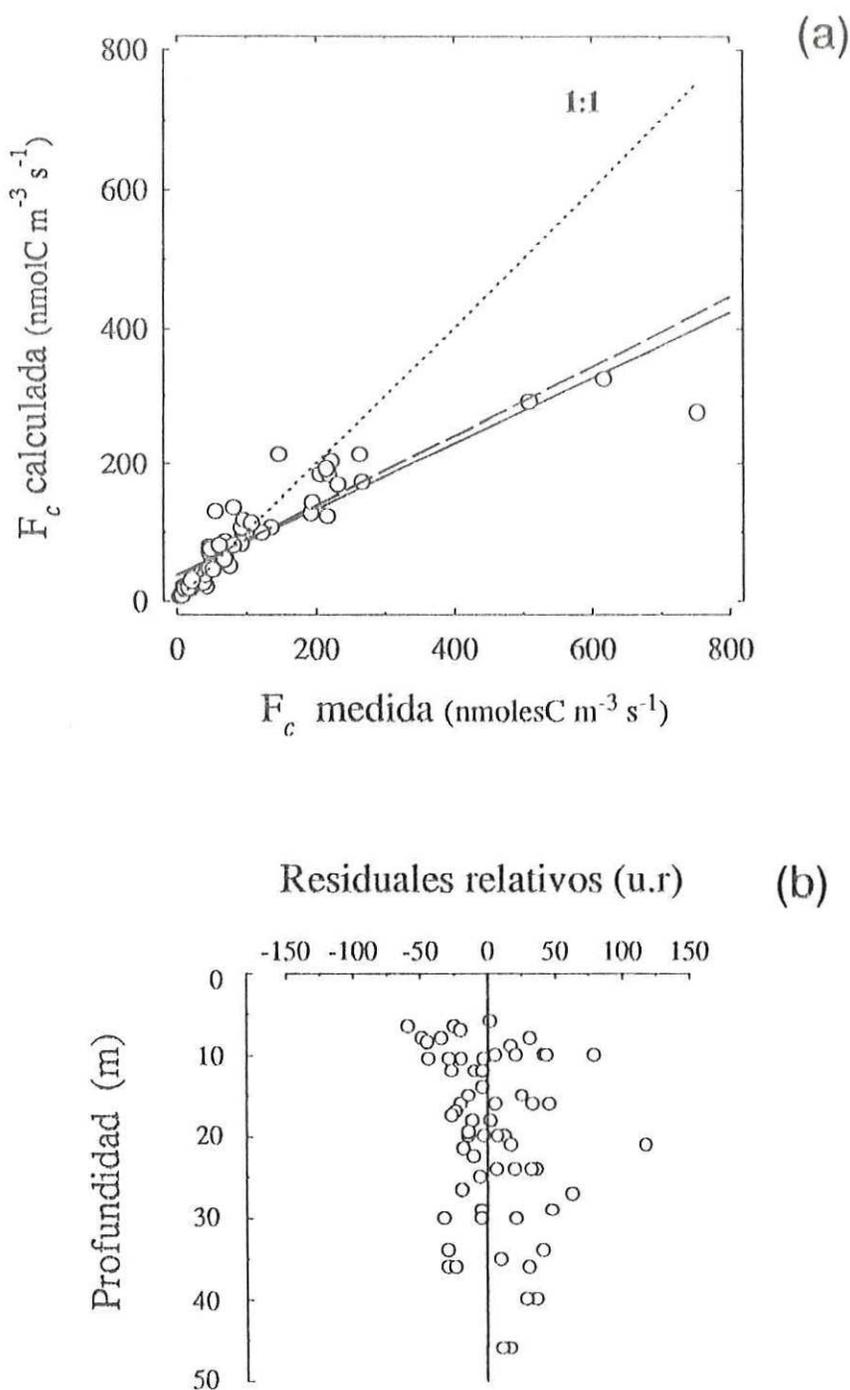


Figura 20. Productividad primaria (F_c) medida contra calculada mediante la fluorescencia natural, tomando en cuenta la relación de la razón entre las eficiencias cuánticas de fotosíntesis y fluorescencia con irradiancia, para todos los datos (línea continua, $r^2= 0.83$) y por zonas (línea discontinua, $r^2= 0.83$). (b) Residuales relativos de la relación 1:1 entre la productividad primaria medida y calculada con respecto a la profundidad.

comportamiento de esta variable con respecto a la temperatura, para la totalidad de los datos.

Primeramente se analizó el comportamiento de los residuales de la relación entre la razón de las eficiencias cuánticas, se observa que para la totalidad de los datos no existe un patrón definido con respecto a la temperatura (Fig. 21a). Asimismo, se examinó la relación de la razón de las eficiencias cuánticas con respecto a la temperatura (Fig. 21b), la cual no presenta un patrón definido, por lo que no se presenta ninguna similitud al comportamiento establecido por Chamberlain y Marra (1993) que está representado en la figura 21b por la línea punteada.

Al separar los residuales y la relación entre las eficiencias cuánticas por zonas parece existir una disminución de estos con respecto a la temperatura para la zona de la Corriente de California. Por lo que, se probó si existe una relación significativa entre la razón de las eficiencias cuánticas y la temperatura por zonas de muestreo. Se obtuvo solamente una relación significativa para los datos de la Corriente de California ($P < 0.0001$, prueba t-student,) con una pendiente de -0.13 , una ordenada al origen de 2.89 ; $r^2 = 0.47$.

Para comprobar si esta relación significativa para la corriente de California representaba un aumento en la variabilidad explicada, se utilizó la relación propuesta por Chamberlain y Marra (1992) que establecen que la ecuación (17) debe de modificarse de tal manera que involucre la dependencia de la razón de las eficiencias cuánticas con respecto a la temperatura

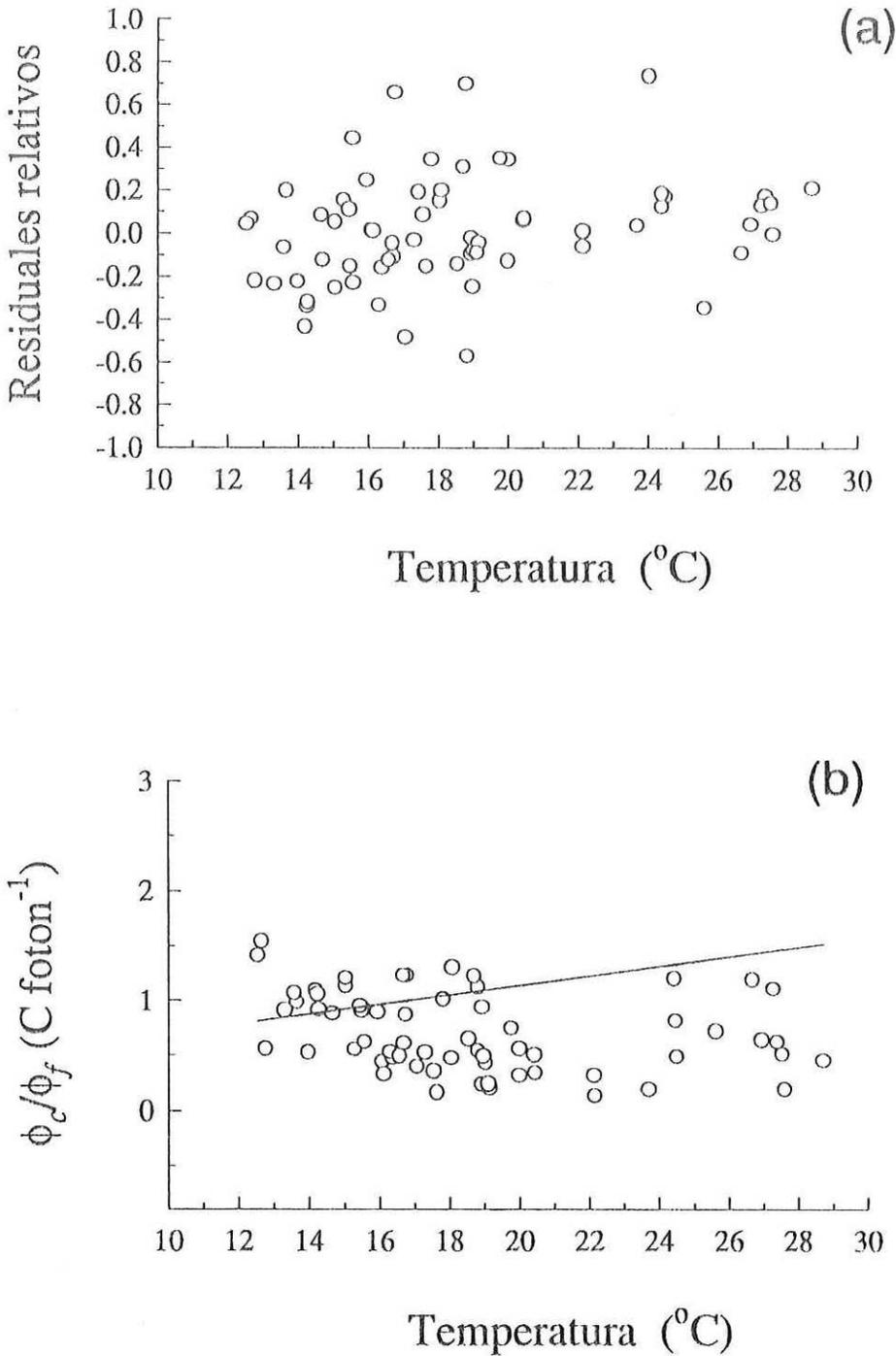


Figura 21. (a) Residuales de la relación entre las eficiencia cuánticas contra temperatura *in situ*. (b) Razón de la eficiencia cuántica de fotosíntesis entre la eficiencia cuántica de fluorescencia (ϕ_c/ϕ_f) contra temperatura *in situ*, la línea continua representa la relación propuesta por Chamberlain y Marra (1992).

$$F_c = \frac{K_{cf} F_f (\phi_c / \phi_f)_{\max}}{K_{cf} + E_o} (K_t T + C), \quad (18),$$

donde K_t es la pendiente de la regresión de la relación entre la razón de las eficiencias cuánticas contra temperatura y C es la constante de la misma, T es la temperatura en grados centígrados.

Aplicando esta nueva relación a los datos de la Corriente de California no se mejora la relación entre la productividad primaria medida y la calculada, ya que el los coeficientes de determinación no son diferentes (0.83 y 0.80). Por lo tanto la temperatura no constituyó una variable que tuviera influencia sobre la razón de las eficiencias cuánticas.

IV DISCUSIONES

IV.1 Productividad primaria.

IV.1.1 Corriente de California.

Existe una variabilidad estacional característica de la productividad primaria y de la concentración de clorofila para la Corriente de California, la cual ha sido principalmente estudiada la zona correspondiente a la Ensenada de California, especialmente para la zona entre San Diego y Santa Barbara. Los estudios realizados más cerca de la estación de muestreo para este trabajo corresponden generalmente a la zona costera (lagunas costeras), dentro de la bahía de Todos Santos, o regiones muy específicas donde se presentan eventos de surgencia (Torres Moye y Alvarez Borrego, 1987; Torres Moye y Acosta Ruiz, 1986; González Morales *et al.*, 1993).

Con respecto a la temperatura se tiene reportado una media del valor máximo de 19 °C que se presenta durante agosto y septiembre y un mínimo de 14 °C que se presenta de diciembre a marzo aproximadamente (Jackson, 1986). Asimismo, la profundidad de las isotermas de baja temperatura se presentan menos profundas en mayo a junio que en invierno (Jackson, 1986).

El máximo subsuperficial de clorofila es una característica muy ampliamente distribuida, que se presenta principalmente durante el verano, la cual tiene la característica para las aguas costeras de la Corriente de California de no ser tan profunda (Venrick *et al.*, 1973 en Gaxiola Castro, 1994). Los valores de concentración de clorofila superficial para la época de verano de 1993 (2.12 mg m^{-3}) son similares a la media histórica de 2 mg m^{-3} para la zona central (cerca de la costa) de la Ensenada de California (MacGowan, 1985 en González Morales,

1993), mientras que en el verano de 1992 son menores (1.45). Asimismo durante un muestreo continuo durante 16 días en la época de verano de 1986, González Morales *et al.* (1993), midieron un máximo subsuperficial de clorofila *a* de aproximadamente 4 mg m^{-3} , similar al medido en este trabajo para 1993. Asimismo, la profundidad de estos máximos subsuperficiales es entre los 10 y 15m, los cuales no se presentan en la época de invierno.

Con respecto al incremento de la tasa de fotosíntesis en verano, los factores físicos más importantes que intervienen en la regulación de la productividad primaria a una escala de tiempo anual para la zona de la Ensenada de California, son principalmente: variaciones en la longitud del día y cambios de temperatura durante un ciclo anual, así como factores físicos que ocasionan la entrada de nutrientes a la zona eufótica, de los cuales los más importantes son eventos de surgencia ocasionados por viento locales (Eppley y Holm-Hansen, 1986), ondas internas e incremento del flujo hacia el sur de la corriente de California (Cullen *et al.*, 1983).

Una posible explicación a las diferencias de las tasas de fotosíntesis, así como de temperatura entre los diferentes años es que en 1992 se presentó una condición El Niño, de la cual sus efectos fueron aparentes en la Corriente de California al final de 1991 y principios de 1992 (Hayward, 1993).

Los eventos El Niño pueden presentar grandes perturbaciones en la estructura ambiental de la Corriente de California (Simpson, 1983). Afectando la parte biótica del sistema, que se ve reflejado en un decaimiento de la productividad primaria, así como un decremento en la biomasa del fitoplancton y zooplancton (Chelton *et al.*, 1982).

IV.1.2 Cuenca Delfín.

En cuanto a estudios oceanográficos, el Golfo de California es sin lugar a dudas una de las zonas más estudiadas de México. Sin embargo, aún cuando el Golfo ha sido descrito como un área de gran fertilidad desde los trabajos pioneros, se conoce muy poco de la variabilidad en espacio y tiempo de la concentración de clorofila y de la productividad primaria (Alvarez Borrego y Lara Lara, 1991).

Aunque el objetivo principal de este trabajo de tesis no es describir la variabilidad espacio temporal de la productividad primaria o de la concentración de clorofila en la zona de la cuenca Delfín, esto cobra importancia si consideramos el hecho de que no existen mediciones sistemáticas para estudiar la variabilidad estacional de la productividad primaria o la concentración de pigmentos en ninguna zona del Golfo (Alvarez Borrego y Lara Lara, 1991; Santamaria del Angel *et al.*, 1994).

La concentración de clorofila y de la productividad primaria para nuestro punto de muestreo, no presentan mucho cambio durante el año (sin tomar en cuenta la falta de datos para los primeros meses del año), excepto para los meses de noviembre y diciembre en los cuales se presenta un aumento significativo. Este aumento, se puede explicar en base a que se presenta lo que se ha catalogado como una condición de “invierno”, la cual se caracteriza principalmente por presentarse vientos del noroeste, que prevalecen de noviembre a mayo, mientras que en la condición contraria denominada de “verano”, que se presenta durante el resto del año, los vientos soplan del sudeste (Santamaria del Angel *et al.*, 1994).

El aumento de la concentración de clorofila así como el de las tasas fotosintéticas para la época de invierno, se debe básicamente a un mayor aporte de nutrientes a la zona eufótica.

Para la zona de la Cuenca Delfín, (parte norte del Golfo) es ocasionado principalmente por una mezcla vertical iniciada por los vientos del noroeste, aunado al descenso de la temperatura en esta región, por lo que disminuye la estabilidad vertical de la columna de agua (Gilbert y Allen, 1943).

El hecho de que la concentración de clorofila y la tasa de productividad primaria permanezca sin muchas variación durante la mayor parte de año, implica que existe un aporte de nutrientes continuo (aunque menor que para las condiciones de invierno) que mantiene cierto nivel de productividad primaria. Este aporte de nutrientes se podría explicar en base a la mezcla vertical debido a la marea en la parte más al norte del Golfo (Alvarez Borrego, 1983), presentándose un aporte de nutrientes hacia el sur, teniendo influencia probablemente en nuestra zona de muestreo. En este contexto Alvarez Borrego y Gaxiola Castro (1988), reportan que no obtienen diferencias significativas en número de asimilación (P_m^B) para muestreos hechos en verano e invierno en la parte norte del Golfo, atribuyendo esto a un posible enmascaramiento de los cambios estacionales debido a la mezcla por marea.

Cerca de nuestra estación de muestreo existen solamente 4 trabajos que reportan mediciones de la tasa fotosintética, que en realidad solo equivaldrían a tres campañas oceanográficas en las cuales se midió la productividad primaria cerca de la Cuenca Delfín, o en la parte más al norte del Golfo (al norte de la isla Angel de la Guarda). Estas campañas se realizaron durante el mes de diciembre (Alvarez Borrego y Gaxiola Castro, 1988; Gaxiola Castro y Alvarez Borrego, 1986; Bazan Guzman y Lara Lara, 1992; Zeitzschel, 1969). El intervalo reportado de la tasa de fotosíntesis máxima por estos trabajos es de 3.7 a 14.6 $\text{mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, contra 5.9 $\text{mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para este trabajo.

El amplio intervalo para los valores de productividad primaria se puede explicar en base a la variabilidad regional de la parte norte del Golfo y la distribución en parches del fitoplancton. Asimismo, las diferencias en la metodología empleada para la medición de las variables (principalmente productividad primaria), contribuyen en gran manera a la discrepancia entre los resultados de los diferentes muestreos que se reportan.

IV.1.3 Golfo de California (cruce MOCE2).

El tipo de distribución espacial de la productividad primaria y la concentración de clorofila, para el mes de abril de 1993, con los valores más bajos de productividad primaria y concentración de clorofila en la parte sur del Golfo, aumentando hacia el norte, ya ha sido descrito desde Gilbert y Allen, (1943). Asimismo, Alvarez Borrego y Lara Lara (1991) establecen que existe una tendencia de aumento de la concentración superficial de nutrientes de la entrada hacia el interior del Golfo, con una concentración máxima de nitratos y sílice en la región del canal de ballenas.

En la parte norte del Golfo se presentan valores altos de productividad primaria y concentración de clorofila, debido a una mezcla fuerte causada por mareas (Alvarez Borrego, 1983) con amplitudes de hasta 9m (Hernandez Ayon *et al.*, 1993); la región de las grandes islas se presenta como una región aparte de todo el Golfo, ya que se presentan valores altos de clorofila para esta zona ($<4 \text{ mg m}^{-3}$) sin ninguna evidencia de un decremento en verano (Santamaria del Angel *et al.*, 1994). Asimismo, en esta zona se encuentra siempre temperaturas del agua superficial bajas durante todo el año (Badan Dagon *et al.*, 1985), estas características son ocasionadas por las condiciones hidrográficas tan especiales que se

presentan en esta zona debido a la mezcla por marea (Alvarez Borrego y Lara Lara, 1991). Al sur de las grandes islas la productividad primaria y la concentración de clorofila tiende a disminuir de norte a sur, presentándose en la costa oeste eventos de surgencia durante verano y en la costa este los eventos de surgencia se presentan en el invierno y primavera (Santamaria del Angel et al, 1994).

El Golfo de California es una zona con una alta heterogeneidad de condiciones ambientales, por lo tanto también se presentará un variabilidad alta de componente biótico esta zona. Específicamente, para el fitoplancton se presentó un intervalo del máximo de productividad primaria de $30.6 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a $2.5 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ durante el muestreo en abril de 1993, para la concentración de clorofila el intervalo fue de 6 a 0.59 mg m^{-3} .

IV.1.4 Comparación de la productividad primaria con diferentes tratamientos.

IV.1.4.1 Efecto de la contaminación de las muestras por metales pesados.

La base teórica de la comparación entre las muestras incubadas con y sin EDTA es que este compuesto actúa como un quelante de los metales presentes en la muestra, formando compuestos complejos del metal, los cuales son estables y no tóxicos (Barber, 1973). Asimismo, otra función importante del EDTA es de poner a disposición los metales necesarios para el crecimiento del fitoplancton, en el caso del hierro, evita que pase de una fase soluble (ion ferroso) a una forma insoluble (Fe^{3+}) que el fitoplancton no lo puede incorporar (Lewin y Chen, 1973).

En general, parece ser que con el protocolo de muestreo utilizado se evita uno de los errores potenciales del método de medición de productividad primaria mediante la

incorporación de ^{14}C , que es la contaminación de las muestras por metales pesados. Fitzwater *et al.*, (1982) establecen que las principales fuentes potenciales de adición de metales pesados son, un procedimiento de muestreo “sucio” (se refiere al uso equipo de muestreo con partes metálicas, como en las botellas, mensajeros, cable hidrográfico) contaminación de los reactivos y el uso de botellas de vidrio para incubación de la muestra.

El equipo utilizado durante los experimentos de incubación, como cuerda de polipropileno o de Kevlar para sujetar las botellas muestreadoras, mensajeros de PVC o de metal recubiertos con cinta de plástico, botellas de incubación de policarbonato previamente lavadas con HCl al 10% y profusamente enjuagadas con agua desionizada, así como los tips de las pipetas automáticas utilizadas para inocular el bicarbonato marcado, el cual se transfirió de su ampollita de vidrio a frascos de teflon, parece ser que evita el efecto de contaminación por metales.

IV.1.4.2 Efecto de la radiación ultravioleta (UV) en la incorporación de ^{14}C .

La similitud de los resultados de la productividad primaria entre las muestras que se incubaron fuera de los tubos de acrílico y las que se incubaron dentro, indica que para la duración de la incubación (aproximadamente dos horas) no existió algún efecto sobre la tasa fotosintética de la diferencia de la luz recibida entre las botellas fuera y dentro de los tubos de acrílico.

El decremento en la tasa fotosintética que se presenta cerca de las superficie, además de ser atribuido a varios factores como fotoinhibición, fotooxidación de clorofilas, saturación de la reacción oscura, incremento en la fotorespiración, (ver referencias en Maske, 1984), también

es atribuido al daño por radiación ultravioleta recibida por el fitoplancton, la cual daña algunos componentes celulares y tiene un efecto adverso sobre la productividad primaria y algunos procesos metabólicos (Worrest, 1982).

De acuerdo a lo anterior, se esperaba un decremento de la tasa fotosintética en las botellas fuera de los tubos de acrílico, debido a que recibirían una mayor cantidad de radiación ultravioleta, sin embargo esto no se presentó.

Una probable explicación es que el nivel de radiación ultravioleta recibido por las botellas afuera de los tubos de acrílico no haya sido suficiente para causar un decremento en las tasas fotosintéticas, ya que existe un nivel de radiación de luz ultravioleta en el cual no se presenta fotoinhibición si el fitoplancton está adaptado a recibir cierta cantidad de radiación ultravioleta (Helbling *et al.*, 1992). Con respecto a esto, en experimentos que realizamos (datos no publicados) en el Golfo de California con incubaciones de muestras de fitoplancton en botellas de cuarzo (casi 100% de transmitancia de la radiación ultravioleta) no se obtuvo una respuesta clara de disminución de la tasa fotosintética con tratamientos expuestos directamente, sin ningún tipo de filtro a la luz del sol.

Las incubaciones estáticas cerca de la superficie nos podrían estar sobrestimando un daño causado por la alta irradiancia de luz visible y ultravioleta recibida por el fitoplancton, ya que en el ambiente natural la mezcla vertical es muy importante en el sentido de que mantiene a las células en diferentes condiciones de luz y de radiación ultravioleta (Cullen y Lesser, 1991; Cullen *et al.*, 1992). Esta prueba indica que para el tiempo de incubación utilizado, y para la zonas en que se realizaron los muestreos no se existe un daño aparente por la radiación ultravioleta natural recibida por el fitoplancton.

Asimismo el uso de los tubos de acrílico para mantener las botellas suspendidas no tiene un efecto significativo en cuanto a un aumento o reducción de la tasa fotosintética. Sin embargo, una discusión más detallada no es posible en este momento, por la falta de información sobre la transmitancia de las botellas de policarbonato y los tubos de acrílico.

IV.1.4.3 El uso de dos diferentes tipos de filtros.

La diferencia significativa que se obtuvo al utilizar filtros de fibra de vidrio (GF/F) y filtros de membrana (GN-6) para la recolección del material particulado una vez concluida la incubación de las muestras, nos llevó a realizar una serie de pruebas para determinar la causa de esta diferencia. Se obtuvo que la adsorción de materia orgánica disuelta marcada con ^{14}C (^{14}C -DOM) por los filtros inorgánicos de fibra de vidrio era la causa de esta diferencia (Ver anexo 2).

El origen de esta materia orgánica disuelta ^{14}C -DOM, durante nuestros experimentos, se debe a la exudación de compuestos orgánicos por las células fitoplanctónicas y al posible rompimiento de células durante el proceso de filtración. Por lo tanto los resultados obtenidos con los filtros de membrana estarían subestimando la producción real. Sin embargo, se utilizó los datos de producción primaria obtenida mediante los filtros de membrana, debido a que no se tienen datos con los filtros GF/F para todos los muestreos realizados.

IV.1.5 Exactitud y precisión del método de productividad primaria.

Este apartado de la discusión comprenderá algunos de los aspectos importantes sobre la precisión y exactitud del método de medición de productividad primaria mediante la

incorporación de ^{14}C , en relación a que es el método estándar para comparar las mediciones de fluorescencia natural.

Precisión del método, reproducibilidad de las mediciones; se determinó el coeficiente de variación de la medición de productividad primaria cuando se realizaron réplicas por profundidad en cada muestreo, generalmente se realizaban las mediciones por duplicado y algunas veces por triplicado. Se consideró solamente los resultados obtenidos con los filtros de membrana GN-6.

Aunque para determinar con confiabilidad un coeficiente de variación se necesitan más datos de los que se usaron para calcularlo, el valor obtenido nos puede dar una idea de la reproducibilidad del método. Se obtuvo una media del coeficiente de variación de 7.53% ($n=83$). El intervalo fue de 37.7 a 0.03%. Asimismo, no se presentó alguna tendencia con profundidad o zona de muestreo de los valores de este coeficiente.

El coeficiente de variación obtenido es menor al reportado por Lignell (1992), con un valor de 10.6% usando filtros orgánicos de ester de celulosa, Cassie (1962), reporta un valor aproximado de 10%. Richardson (1991), reporta un coeficiente de variación de 6.8% con un intervalo de 1.9 a 26.7%, para diferentes laboratorios, los cuales midieron la productividad primaria en varias réplicas (4 a 7) para examinar la reproducibilidad de sus mediciones.

La variación de los resultados entre las réplicas se puede atribuir a errores en el manejo de la muestras, estos se presentan principalmente en la agregación del ^{14}C , como errores de pipeteo y en el proceso de filtración, al variar la presión utilizada entre muestra y muestra, así como dejar más tiempo el filtro en el portafiltros, una vez que se ha filtrado todo el volumen de agua.

Exactitud del método, Cálculo de actividad inoculada; un punto importante en la medición de la productividad primaria mediante la incorporación de ^{14}C es el de conocer la actividad de ^{14}C agregada a las muestras (ver anexo 1), ya que la exactitud con que se determine este parámetro afectará directamente los resultados.

Se obtuvo un coeficiente de variación de 2.93% de la media calculada y un valor de actividad medido igual al teórico reportado por el laboratorio de origen. La actividad de la solución marcada no varía con tiempo mientras las ampollitas se mantengan cerradas, pero una vez abiertas pierden la actividad con tiempo, por lo que es indispensable conocer la actividad al momento de utilizar la solución marcada remanente (ver anexo 1).

Medición de la actividad asimilada; en este contexto es importante el tipo de medición de la eficiencia de conteo para determinar la actividad de la muestra, ya que la utilización de un estándar externo para el cálculo del número H y posteriormente mediante un estándar interno determinar una curva de eficiencia contra número H, no detectó al 100% el “quenching” de tipo químico, i.e. factores que impiden la interacción de las emisiones beta con el solvente orgánico. Este efecto se observa en las pruebas que realizamos con los estándares de actividad (ver Anexo 1), ya que en algunas lecturas de estándares se obtuvo una eficiencia de conteo bastante baja, la cual no se detectó mediante el cálculo del número H.

En el conteo de las muestras este efecto no se observó, ya que el “quenching” principal que se presenta en estas es del tipo de absorción de la luz emitida en el cóctel, ya sea por los pigmentos presentes en el filtrado o por el filtro que se utilizó.

Cálculo de los resultados, (cálculo de concentración de TCO_2); la sensibilidad del método de incorporación de ^{14}C para medir la tasa fotosintética es limitada por la precisión del análisis

del contenido total de carbono inorgánico (TCO_2) presente en el agua (Geider y Osborne, 1992). Se estimó la concentración del TCO_2 para el cálculo de la productividad primaria en base a una salinidad constante de 33.5 ups para la Corriente de California y de 35.5 ups para el Golfo de California (datos de la Cuenca Delfín y cruce MOCE2).

No se pudo establecer el error en estimación del TCO_2 mediante la salinidad, ya que no se realizó una medición directa alterna de la concentración de TCO_2 . Sin embargo, podemos establecer que no existe un error considerable al utilizar la salinidad, ya que si tomamos como referencia el método más impreciso para la medición del TCO_2 , que es una estimación mediante la medición del pH y la alcalinidad del agua de la muestra, la precisión es de 5 mmol m^{-3} (Smith y Key, 1975 en Geider y Osborne, 1992) y la concentración de TCO_2 presente en el océano abierto son en el orden de 2.1 a 2.4 mol m^{-3} (Hayward *et al.*, 1983; Gaxiola Castro *et al.*, 1978), por lo que la precisión del método equivaldría a 0.3% aproximadamente de la concentración de TCO_2 en el océano.

Si suponemos una imprecisión en nuestro cálculo de TCO_2 mediante la salinidad de un factor 5 mayor que el método anterior, aún es despreciable el error del cálculo del TCO_2 en el contexto de determinación de la productividad primaria. El cálculo de TCO_2 utilizando otro método implicaría un esfuerzo mayor que no redituaría en el aumento de la precisión del método, asimismo no existe mucha diferencia en la comparación de resultados de la estimación del TCO_2 mediante la salinidad y mediante la medición del pH y alcalinidad (Gaxiola Castro, CICESE; comunicación personal).

El problema que se presenta en la estimación de la TCO_2 mediante la salinidad es que se presenten cambios grandes de esta variable con tiempo, zona o profundidad. Por ejemplo, para

una salinidad de 33.5 ups (Corriente de California) estimamos una concentración del TCO_2 de 2.10 mol m^{-3} y para la una salinidad de 35.5 ups (Golfo de California), la concentración de TCO_2 fue de 2.23 mol m^{-3} , lo que equivaldría en cambio de 6.1% de la concentración de TCO_2 con este cambio de salinidad.

En las zonas donde se muestreó se puede despreciar el error por cambios de la concentración de salinidad con tiempo y profundidad, ya que no existe un cambio considerable de esta variable.

Para la Corriente de California se obtuvo una salinidad promedio de 33.59 ups ($n=23$) para 4 muestreos (de febrero a agosto del 1993) con 5 a 6 mediciones de salinidad a diferentes profundidades con una desviación estándar de 0.12 ups y un intervalo de confianza de la media al 95% de 33.64 a 33.54 ups, lo que representa 1% de variación de la media entre el valor máximo y mínimo. Con respecto al Golfo de California se obtuvo una media de 35.57 ups ($n=33$), para 6 muestreos de marzo a julio de 1993 y un intervalo de confianza de la media al 95% entre 35.62 a 35.52, lo que equivale asimismo a 1% de variación. Gaxiola Castro *et al.*, (1978) reportan valores de TCO_2 en los primeros 50 metros, para un transecto longitudinal en el Golfo de California desde la boca hasta la parte norte, entre los $2.15\text{-}2.10 \text{ mol m}^{-3}$, lo que equivaldría en un cambio longitudinal máximo de las concentraciones de TCO_2 de aproximadamente 1%.

En base a los diferentes aspectos antes mencionados podemos establecer que la variabilidad del método de medición de la productividad primaria mediante la incorporación de ^{14}C , es del orden de aproximadamente 10%, presentándose la mayor fuente de error en el manejo de la muestras, ya que en este proceso se presenta la variación más grande ($C.V.=7.6$).

Asimismo, en el manejo de las muestras existe el problema de una posible subestimación de la productividad primaria que se puede presentar al utilizar los filtros de membrana.

IV.2 Fluorescencia natural.

IV.2.1 Problemas potenciales del método de fluorescencia natural.

IV.2.1.1 Estimación cuantitativa de la atenuación de la señal de fluorescencia.

La atenuación de la emisión de la fluorescencia, que se necesita para estimar la emisión de la fluorescencia natural de las mediciones de radiancia ascendente, ha sido establecida (Chamberlain *et al.*, 1990; Kiefer *et al.*, 1989; Stegmann *et al.*, 1992) como la absorción del agua a 683 nm (0.46m^{-1} ; Smith y Baker, 1981) más la absorción para partículas (partículas detritales y fitoplancton), que puede ser expresado como el coeficiente específico para la absorción de la clorofila *a* ($*a_{\text{cla}}$), para esta misma longitud de onda.

Calculamos la atenuación de la emisión de la fluorescencia en base a que la absorción del agua no es constante para diferentes longitudes de onda, la cual se incrementa en gran medida al aumentar la longitud de onda (Smith y Baker, 1981; Pegau y Zaneveld, 1993), por lo que el hecho de utilizar el valor de absorción para el agua y el coeficiente específico de absorción de la clorofila *a* para una sola longitud de onda (685), podría subestimar el valor de la atenuación para la señal de fluorescencia *in vivo*, la cual presenta un espectro diferente al descrito del análisis de la radiancia ascendente. Otro punto importante que se tienen que considerar es el hecho de que el sensor tiene una banda de detección bastante amplia, que abarca toda la banda de emisión de la fluorescencia.

El espectro de emisión de fluorescencia que es la base de la ponderación de los coeficientes de absorción, puede variar con diferentes especies de acuerdo a la distribución de los pigmentos, (SooHoo *et al.*, 1985), así como al estado de adaptación de las células (Prezelin, 1981). Sin embargo, la variación en cuanto a la forma del espectro es mínima a temperatura ambiente, con la antena del fotosistema II como el principal emisor de fluorescencia (Falkowski y Kiefer, 1985).

Los resultados obtenidos de la atenuación de la señal de la fluorescencia son aproximadamente un 20% mayores a los reportados por Chamberlain *et al.*, (1990) Kiefer *et al.*, (1989) y Stegmann *et al.*, (1992). La diferencia mayor se presenta en la absorción debido al agua, también la absorción específica debido a la clorofila es alta comparada con estos estudios (0.015, 0.01 y 0.01m^{-1} respectivamente, contra 0.019m^{-1} calculada por nosotros).

Con respecto a la validez de nuestro valor calculado, podemos catalogar que la fuente principal de error se debe a que no se ponderó los resultados de los componentes de atenuación y la curva de emisión de fluorescencia con la respuesta espectral del sensor.

Los componentes de absorción utilizados no representan una fuente de variación importante, ya que es mínimo el cambio de estos coeficientes con respecto a algunas variables ambientales, además, no presentan una gran discrepancia con otros valores reportados. Por ejemplo, la curva gaussiana utilizada para describir la absorción específica de la clorofila para estas longitudes de onda tiene una desviación máxima menor de 1% de la curva medida u observada (Hoepffner y Sathyendranath, 1991), Sin embargo el máximo de esta curva puede variar según el tipo de organismos, presentándose un cambio hacia longitudes más bajas (674) con la diatomeas y hacia longitudes mayores (678) para clorofitas y prymnesiofitas, debido a

la razón entre fotosistemas I (FSI) fotosistemas II (FSII; Hoepffner y Sathyendranath, 1991), ya que el FSII absorbe a longitudes de onda más bajas (670-675) y el FSI absorbe a longitudes de onda entre los 677 a 680nm (Larkum y Barret, 1983 en Hoepffner y Sathyendranath, 1991).

El coeficiente de absorción del agua es muy similar al reportado por Smith y Baker (1991). Se ha reportado que los parámetros ambientales pueden modificar el espectro de absorción del agua, especialmente la temperatura (Pegau y Zaneveld, 1993). En nuestro caso las diferencias de temperatura con tiempo y lugar no representan una modificación significativa del espectro de absorción del agua, ya que los mayores efectos de variación se presentan en las longitudes de onda mayores de 745 nm y la absorción a los 685 nm no cambia con la temperatura (Tam y Patel, 1979; en Pegau y Zaneveld, 1993).

IV.2.1.2 Profundidad abajo del sensor donde se esta originando la señal de fluorescencia.

El cambio de la profundidad abajo del sensor donde se presenta el 50% de la señal integrada de la señal de fluorescencia natural ($Z_{50\%}$) cambia aproximadamente un 20% con el cambio de la concentración de la clorofila.

De acuerdo a nuestras simulaciones numéricas el aumento de $Z_{50\%}$ cuando aumenta la concentración clorofila se debe a que se presenta un aumento de la emisión de la fluorescencia, que disminuye posteriormente a valores de concentración de clorofila mayores de $2 \text{ mgCl} \text{ m}^{-3}$ aproximadamente, este decremento de la emisión de fluorescencia se debe a la disminución de la luz de excitación debido al aumento de coeficiente de atenuación de la luz difusa (K). Este resultado es similar a una simulación realizada por Kiefer *et al.*, (1989) que

prueba el cambio de la emisión de fluorescencia, K y del coeficiente de absorción a 683 nm, con el cambio de la concentración de clorofila, estos autores reportan un aumento significativo de K con el aumento de la clorofila después de los $2 \text{ mgCl}a \text{ m}^{-3}$.

Para las tres condiciones, la profundidad en la cual se presenta un 95% de la señal integrada de fluorescencia se presentó aproximadamente entre los 3 y 3.5m, por lo que se puede considerar que la fluorescencia producida más abajo de esta profundidad no representa un aporte significativo a la señal recibida en el sensor, esto difiere a lo establecido por Kiefer *et al.*, (1989) que reportan una profundidad de 6m. El coeficiente de absorción para la señal de la fluorescencia es la causa entre esta diferencia, el cual es mayor en nuestro caso.

En base a estos resultados se puede establecer que es comparable una medición puntual de productividad primaria con datos de fluorescencia natural a la misma profundidad, o como se realizó en este trabajo, se compararon datos de fluorescencia natural de la profundidad puntual de medición de productividad primaria menos 0.8 m. Ya que la profundidad de integración no es muy grande se estará comparando una misma muestra o volumen de agua, debido a la variabilidad que se presenta en la toma de muestras con botellas hidrográficas (oleaje, longitud de la botella, ángulo del cable) que contribuiría a minimizar la diferencia entre la medición puntual y una integración en tres metros.

IV.2.1.3 Contaminación de la señal de radiancia ascendente por la dispersión elástica de la luz solar.

Como ya se había mencionado anteriormente la señal de radiancia ascendente (L_{μ}), para la banda de emisión de fluorescencia de la clorofila a , está compuesta principalmente de la

fluorescencia natural del fitoplancton (F_f) y de la dispersión hacia atrás de la luz de sol (L_{ub}). Para cuantificar la L_{ub} se ha propuesto la medición de la irradiancia descendente a 683 nm, que es donde se presenta el máximo de emisión de la clorofila, y aplicar un valor de reflectancia para esta longitud de onda (Stegmann *et al.*, 1992), otro tipo de corrección de la señal de L_u es mediante el cálculo de la línea base del espectro de radiancia ascendente para la banda de emisión de la fluorescencia (Neville and Gower, 1977; Gordon, 1979; Doerffer, 1992). Esta corrección se realiza mediante mediciones de la radiancia ascendente en una longitud de onda menor y otro mayor que la banda espectral de la emisión de fluorescencia para extrapolar en esta banda la señal debida a L_{ub} . Para aplicar alguna corrección de este tipo se necesita de lo menos otro sensor óptico, lo que hace improbable el uso de las mismas, ya que los perfiladores de fluorescencia natural convencionales carecen de ellos.

El uso de una placa reflectora parece ser un buen método para estimar la profundidad en que L_{ub} todavía contribuye a la señal de radiancia ascendente. De acuerdo a las suposiciones básicas para la comparación entre los perfiles con y sin placa, entre los 17 y 15 metros aproximadamente desaparece toda señal de irradiancia descendente dentro de la banda de detección del sensor, la cual presenta un límite inferior de 650 nm, de acuerdo al valor de absorción del agua solamente para esta longitud de onda (0.343m^{-1} ; Smith y Baker, 1981) el 1% de la irradiancia justo abajo de la superficie se presentaría a los 13.5m aproximadamente y el 0.1% a los 20m, por lo que todavía entre los 17 y 15m se detecta una señal muy baja de esta longitud de onda.

Con respecto al comportamiento del perfil con placa a una profundidad menor de los 15 metros, se puede explicar el aumento de la señal de la radiancia ascendente respecto al sensor sin placa, en base que aumenta la contribución de la señal de la irradiancia descendente para los longitudes de onda mayores de 650 nm (Kirk, 1983).

Se obtuvo para los 6 metros una contribución de L_{ub} a la radiancia ascendente de aproximadamente 4%, y a los 10m llega a ser mínima (1.5%), por lo que se puede despreciar la señal de L_{ub} abajo de los 5m, estos resultados son similares a los obtenidos por Chamberlain *et al.*, (1990) y Kiefer *et al.*, (1989) que establecen que en profundidades mayores de 5m y 6m respectivamente la señal de radiancia ascendente es mucho mayor que L_{ub} . Estos autores reportan un valor de reflectancia de 0.00026, que es más bajo que el valor usado por nosotros, la diferencia entre estos valores es debido a que ellos consideran solamente la reflectancia para un agua de mar clara, sin partículas que absorban o dispersen la luz, además consideran este valor para solamente la longitud de onda de 683 nm.

IV.2.2 Precisión y exactitud del método de fluorescencia natural.

Se evitaron los problemas logísticos comunes en la medición de la radiancia ascendente como la toma de los perfiles en el lado sombreado del barco, mantener una tasa de caída irregular y muy diferente a 0.5 m s^{-1} , que pudieran causar errores.

No se pudo estimar un valor cuantitativo de la variabilidad de la fluorescencia natural causado por los problemas potenciales que este presenta, ya que no se pudo calcular la variabilidad de algunos de los factores asociados a cada tipo de error.

La contaminación de la señal de radiancia ascendente por la dispersión hacia atrás de la luz de sol fue el error potencial más grave que se presentó. Como no se pudo estimar un valor de L_{ub} arriba de los 5 metros, no se utilizó las mediciones en esta profundidad, por lo tanto, para las mediciones de fluorescencia natural mayores de 6m se puede establecer que es mínimo el error debido a que la contribución de L_{ub} es mínima, con una contribución menor al 3%.

Con respecto al cálculo de la atenuación de la señal de la fluorescencia, el coeficiente de absorción calculado puede variar en relación al cambio de la respuesta del sensor de radiancia ascendente que se utilizó en nuestros cálculos. No se pudo medir en unidades absolutas esta respuesta, debido a que no se conocía el espectro de emisión de energía de la lámpara que se utilizó para medir la banda de detección del sensor, por lo tanto se consideró constante la respuesta del sensor en toda esta banda. El cambio de la respuesta espectral de la sensibilidad del sensor, con una reducción considerable de la misma a los extremos del máximo de detección (685 nm) equivaldría a una sobrestimación del coeficiente de absorción que se calculó.

El problema del cambio de la profundidad de integración de la señal de la fluorescencia natural con el cambio de la concentración de clorofila, tiene una mayor relación con la comparación con una medida puntal de productividad primaria o clorofila *a*, que con la variabilidad en la medición de la señal de radiancia ascendente y el calculo de la fluorescencia natural.

IV.3 Comparación entre los dos métodos.

IV.3.1 Relación lineal.

La pendiente entre la relación fluorescencia natural ya la productividad primaria, fue de 1.62 (fotón/C; ϕ_f / ϕ_c ; Fig. 15), la cual representa el promedio de la razón entre las eficiencias cuánticas de los dos procesos para todos nuestros datos. Con respecto a la comparación con otros trabajos previos donde se compara la fluorescencia natural y la productividad primaria de la misma manera, existe una discrepancia en cuanto al reporte de esta razón, ya que Chamberlain *et al.* (1990) reportan un valor de 1.5 de la relación inversa (ϕ_c / ϕ_f) además establece que por cada átomo de carbono fijado se emitirán aproximadamente 16 fotones como fluorescencia (lo cual es un error de interpretación de esta razón), Kiefer *et al.* (1989) obtienen un valor de 2.0, que representa una mayor fijación de carbono en relación a la fluorescencia emitida, en teoría estos resultados están de acuerdo a los valores máximos para los dos procesos (después se discutirá la variación de estas eficiencias cuánticas), 0.10 a 0.12 para la fijación de Carbono (Cleveland *et al.* 1989; Prezelin *et al.*, 1991) y 0.03 a 0.045 para la emisión de fluorescencia (Kishino *et al.*, 1984) lo que obtendríamos un valor aproximado de 3 de la razón ϕ_c / ϕ_f .

Sin embargo, Stegmann *et al.* (1992) reporta un intervalo de esta relación de 0.24 a 0.44 para diferentes estaciones del Pacífico Ecuatorial, lo que equivaldría a una mayor producción de fotones de fluorescencia en relación a átomos fijados de carbono, que es similar a lo que se obtuvo en este trabajo.

La diferencia entre estos resultados se debe principalmente al tipo de modelo de regresión utilizado, ya que los dos primeros autores obtienen el valor de la razón entre las eficiencias cuánticas al transformar los datos en logaritmo en base 10 y realizan una regresión lineal simple, lo que equivaldría a un modelo de regresión multiplicativo con los datos en escala lineal, por lo que se estaría subestimando la influencia de los valores altos en esta relación (donde F_f es mucho mayor a F_c), además de diferir con el modelo básico para la comparación entre la tasa de fotosíntesis y la fluorescencia natural (ecuación 4).

Lo importante de la comparación entre la fluorescencia natural y productividad primaria fuera del contexto de la diferencia del manejo de los datos, es notar la gran variabilidad que se presenta en la relación lineal entre estas variables, lo cual se ve reflejado en el bajo coeficiente de determinación obtenido ($r^2=0.7$), por lo que un modelo lineal para explicar esta relación no es el correcto, lo cual se comprueba en un aumento de la variabilidad explicada al aplicar un modelo de regresión multiplicativo (0.84). lo que nos estaría indicando que la razón entre las eficiencias cuánticas no es constante y depende de alguna variable ambiental o fisiológica.

Esto se comprueba asimismo en base al comportamiento de residuales con respecto a la profundidad, donde se observa que al utilizar un modelo lineal se subestima la producción primaria al aumentar la profundidad. Por lo tanto, la razón entre las eficiencias cuánticas depende del cambio de una variable con la profundidad, de acuerdo a Chamberlain *et al.*, (1990) en cambio de esta razón depende de la irradiancia *in-situ*.

IV.3.2 Relación de la razón entre las eficiencias cuánticas con la irradiancia.

Es esencial para la estimación de la productividad primaria mediante la fluorescencia natural el conocer y predecir el comportamiento de la razón entre las eficiencias cuánticas. La

disminución de esta razón con respecto a la irradiancia se puede explicar en base a que la disminución de la eficiencia cuántica de la fotosíntesis excede el decremento de la eficiencia cuántica de la fluorescencia (Chamberlain *et al.*, 1990; Kiefer y Reynolds, 1992). El cambio de la razón entre las eficiencias cuánticas es debido al cambio de la distribución de la energía adquirida o absorbida por la célula en los tres procesos de desexcitación que son producción de calor, emisión de fluorescencia y trabajo fotoquímico.

El comportamiento de la razón entre las eficiencias cuánticas con la irradiancia (en escala logarítmica) se describe como una curva sigmoideal (Fig. 17), definida por un valor máximo de la razón entre las eficiencias $(\phi_c / \phi_f)_{\max}$ que se presenta en los valores de irradiancia más bajo y con una disminución de la razón hacia valores más bajos de irradiancia, donde esta disminución esta relacionada a la constante K_{cf} para la relación propuesta por Chamberlain *et al.*, (1990)

De acuerdo a esta relación se obtuvo un valor de $(\phi_c / \phi_f)_{\max}$ para la totalidad de los datos (1.7) menor al reportado por Chamberlain *et al.* (1990), 2.3, menor al obtenido por Kiefer y Reynolds, (1992; 4.5) y similar al reportado por Chamberlain y Marra, (1992;1.5), los valores para la constante K_{cf} son similares entre estos trabajos independientemente del lugar donde se muestreo, con un intervalo de 133-215 contra 120 para este trabajo.

La diferencia de estas constantes empíricas para los diferentes trabajos, parece indicar que cada región en particular presentara valores característicos que reflejan la fisiología de fitoplancton o condiciones hidrográficas presentes. En nuestro caso, aunque no son iguales las constantes empíricas calculadas para las diferentes zonas muestreadas, parece ser que no

existe una diferencia significativa entre estas, en el sentido de la alta variabilidad que presenta el cálculo de estas constantes empíricas, con un coeficiente de variación para el cálculo de K_{cf} de aproximadamente 25%. Aunado a esto, con el reducido número de datos utilizados para calcular estas constantes no se puede establecer el comportamiento característico para cada zona. Esto se comprobó al obtener un cálculo muy similar de la productividad primaria con la ecuación (17), utilizando las constantes calculadas para cada zona y las constantes calculadas con la totalidad de los datos.

Con respecto al comportamiento por separado de las eficiencias cuánticas con respecto a la irradiancia, independientemente de que se utilizó un valor constante del coeficiente de absorción específico de la clorofila a ($*a_{cln}$), que puede variar hasta un factor 3 a 10 veces en función principalmente del efecto de paquete en las células algales (Morel y Bricaud, 1981; Sathyendranath *et al.*, 1987; Bricaud *et al.*, 1988), se puede comparar el comportamiento de las eficiencias cuánticas entre sí, ya que la variación de $*a_{cln}$ afectará de igual manera a los dos procesos.

Los valores de ϕ_c y ϕ_f están dentro del intervalo de algunos valores reportados en la literatura, se ha reportado que estas eficiencias cuánticas varían con varios factores ambientales como luz, nutrientes (Cleveland *et al.*, 1989), temperatura (Chamberlain y Marra, 1992) tipo de nutrientes utilizados (Laws, 1991). Asimismo, la probabilidad (eficiencia cuántica) de que se realicen estos procesos depende del estado de adaptación de la célula a la irradiancia, tamaño de la unidad fotosintética y el estado redox del aceptor de electrones del fotosistema II, (Falkowski y Kiefer, 1985, Kiefer y Reynolds, 1992, Kiefer, 1994).

Con respecto al comportamiento con irradiancia de las dos eficiencias cuánticas, queda claro que la eficiencia cuántica de la fotosíntesis esta definiendo el comportamiento de la razón de las eficiencias cuánticas, mientras que la eficiencia cuántica para fluorescencia permanece sin cambio.

El hecho de que ϕ_f permanezca constante refleja que se presenta una interacción de los dos procesos de “quenching” a los diferentes niveles de irradiancia, en irradiancias bajas aumenta el “quenching” fotoquímico y al aumentar la irradiancia aumenta el “quenching” nofotoquímico. Esto es similar a lo reportado por Kiefer (1994) que reporta que con la profundidad ϕ_f permanece constante.

Básicamente, el proceso de “quenching” fotoquímico se refiere al estado redox del aceptor de electrones del fotosistema II, el estado de este aceptor va a definir la fracción de centros de reacción abiertos (estado del aceptor oxidado) o cerrados (aceptor reducido). Si se presenta una proporción mayor de centros de reacción abiertos el “quenching” fotoquímico aumentará, por lo tanto ϕ_c aumentará y ϕ_f disminuirá. La proporción de centros de reacción abiertos aumenta con la profundidad (Falkowski y Kolber, 1993, Kiefer y Reynolds, 1992), cuando la irradiancia presenta niveles más bajos de los de saturación. En base a esto se puede explicar el aumento que presenta la eficiencia cuántica de fotosíntesis con bajas irradiancias.

El “quenching” nofotoquímico se refiere a la disminución de la ϕ_f a altas irradiancias (mayor proporción de centros de reacción cerrados), debido a una producción de trampas fotoquímicas en la antena de la unidad fotosintética (Kiefer, 1994), i.e. se presenta un

desacoplamiento entre la transferencia de excitones de la antena al centro de reacción, por lo que se produce una producción potencial de calor mayor.

IV.3.3 Relación de la razón entre las eficiencias cuánticas con la temperatura.

No se presentó ninguna relación en los resultado de este trabajo de la razón de las eficiencias cuánticas con la temperatura, aún cuando se tienen muestras en un intervalo considerable de temperatura tanto vertical, espacial y temporal, lo que es contrario a lo establecido por Chamberlain y Marra (1992). Relacionado a este resultado cabe citar a Schofield *et al.*, (1993) que reportan que el cambio de la ϕ_c no es explicado por ningún parámetro hidrográfico medido, incluida la temperatura. Asimismo, dentro del proceso fotosintético las reacciones fotoquímicas no son dependientes de la temperatura, solo las reacciones subsecuentes como la producción de compuestos fosfatados de alta energía utilizados en la reducción del CO₂ (Eppley y Holm-Hansen, 1986).

IV.3.4 Relación entre productividad primaria medida y calculada.

Al calcular la productividad primaria mediante la fluorescencia natural, tomando en cuenta la variación de la razón entre las eficiencias cuánticas con la irradiancia, aumentó la variabilidad explicada de la relación entre la productividad primaria medida y la calculada a 80%, que es similar al obtenido por Kiefer *et al.*, (1989) de 82%, Chamberlain y Marra, (1993) con 83% y Stegmann *et al.*, (1992) con 82%, menor al reportado por Chamberlain *et al.*, (1990) con 90% y mayor al 75% reportado por Kiefer y Reynolds (1993).

Tomando en cuenta el cambio de la razón de las eficiencias cuánticas respecto a la irradiancia, la variabilidad explicada aumenta aproximadamente 10% en relación a considerar

esta razón como constante. El 20% de la variabilidad no explicada de la relación entre la medición y estimación de la productividad primaria mediante la fluorescencia natural, se puede atribuir a errores de diferente tipo que se pueden catalogar de la siguiente manera:

IV.3.4.1 Errores metodológicos

De acuerdo a la errores de los métodos de medición de la F_c mediante la incorporación del ^{14}C y medición de la fluorescencia natural, se puede estimar una variabilidad de los resultados en aproximadamente 10% de acuerdo a la precisión y reproducibilidad de estos métodos (ver discusión sobre los métodos) para este trabajo.

Asimismo, hay que tomar en cuenta que la fluorescencia natural está calculando una tasa de fotosíntesis bruta, mientras que la medición de la incorporación de ^{14}C mide una tasa de fotosíntesis que se considera entre bruta y neta (Bender *et al.*, 1987).

Otra causa de variación a tomar en cuenta, es que el método de incorporación de ^{14}C mide la tasa de fotosíntesis de una integración con tiempo (tiempo de incubación) mientras que las mediciones de la fluorescencia natural son instantáneas, ya que los cambios considerables durante el tiempo de incubación de las variables como concentración de clorofila y PAR principalmente podrían afectar la relación entre F_c y F_f .

Para tener una estimación del cambio de la fluorescencia natural durante el tiempo de incubación, se realizó una medición continua de la F_f , del PAR, profundidad y temperatura mediante un aparato similar al PNF300, llamado INF300, el cual realiza mediciones continuas de la variables mencionadas, guardando los datos en una memoria interna. Solo se utilizó el INF300 en cuatro estaciones del crucero MOCE2. Se obtuvo que cuando se realizaban las

incubaciones de productividad primaria cerca del mediodía, no se presentaba un cambio o tendencia de las variables medidas, sin embargo estas tienden a disminuir después del mediodía (Fig. 22), por lo que en incubaciones hechas cerca del mediodía la comparación entre F_c y F_f presentará una menor discrepancia.

IV.3.4.2 Variación de la razón entre las eficiencias cuánticas.

Este es el punto más importante para relacionar la fluorescencia natural a la producción primaria, por lo que es central caracterizar el comportamiento o variabilidad de esta razón con respecto a las condiciones presentes en cada zona o muestreo. Se ha reportado que estas eficiencias están en función de diferentes variables ambientales, sin embargo el conocimiento de los intervalos y causas de variación en el océano es poco (Kiefer, 1994).

Solo se caracterizó la dependencia de la razón entre las eficiencias cuánticas con respecto a la irradiancia, mientras que con la temperatura no se presentó una relación significativa contrario a lo establecido por Chamberlain y Marra (1993). Sin embargo, parece ser que existen otras variables que afectan esta razón, ya que se observa que existe una clara subestimación de los valores altos de productividad primaria calculada mediante la fluorescencia natural. Los dos puntos más extremos corresponden a una condición de marea roja, que se podrían excluir en relación a que es una condición especial, pero aún se observa la tendencia de subestimación con valores de productividad más bajos que esta condición.

Esta tendencia ya ha sido reportada por Stegmann *et al.* (1992), que la explica en base al uso de un solo juego de constantes empíricas calculadas para una zona diferente de donde realizó su muestreo. Asimismo, Chamberlain *et al.* (1990), reportan una subestimación de los valores más altos de producción primaria.

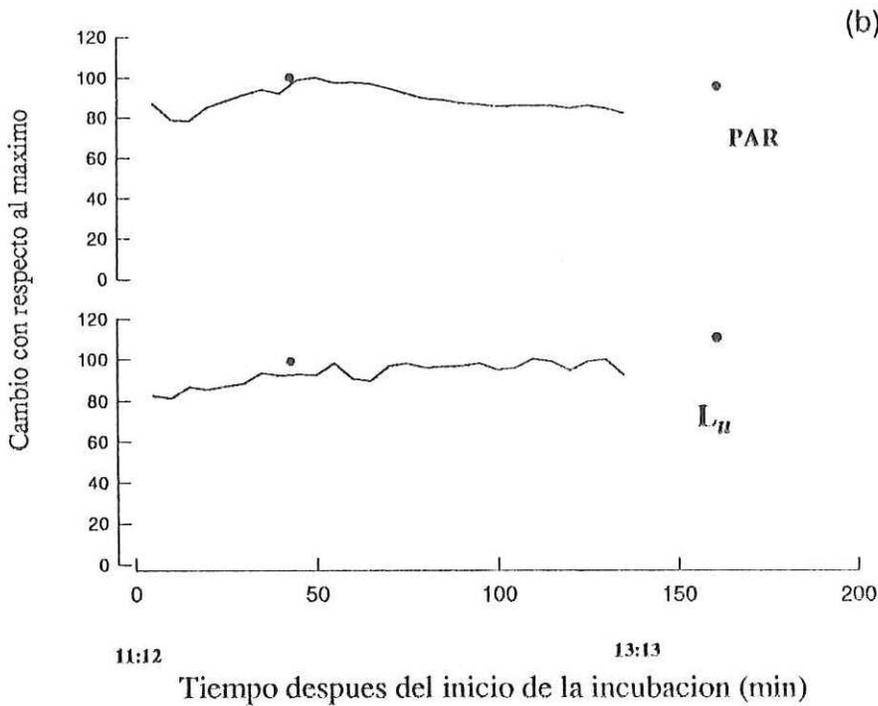
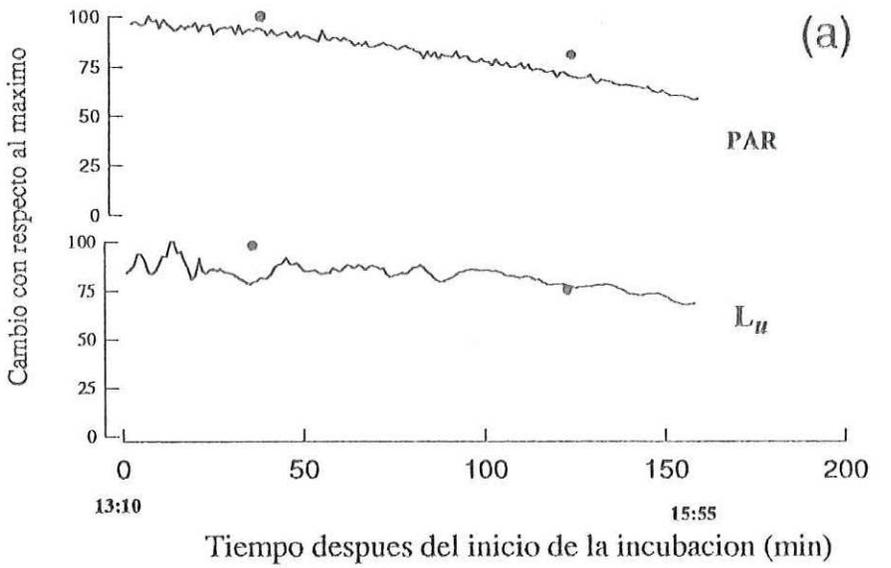


Figura 22. Variación de la radiación ascendente (L_u) e irradiación escalar fotosintéticamente activa (PAR) durante el tiempo de incubación. (a) Incubación realizada después del mediodía (01/abril/93). (b) Incubación realizada alrededor del mediodía (4/abril/93). Los círculos corresponden a los valores puntuales medidos de estas variables (PNF300).

Analizando los residuales relativos de una relación 1:1 (o errores relativos) del cálculo de F_c utilizando la fluorescencia natural, se observa que no tienen una dependencia clara con la profundidad, sin embargo con la concentración de clorofila si se observa una dependencia clara para los muestreos realizados en Corriente de California y en el crucero MOCE2 (Fig. 23), que es donde se presentaron los valores más altos de esta variable. Asimismo, se observó que la razón entre las eficiencias cuánticas es mayor para los valores con una alta concentración de clorofila, debido probablemente a una disminución de la emisión de fluorescencia en relación a la incorporación de carbono.

La causa de esta disminución se puede explicar en base a la reabsorción que se presentaría a nivel celular, de la luz emitida como fluorescencia, incrementándose esta al aumentar la concentración de clorofila, se ha descrito un cambio en el pico de emisión de la fluorescencia como consecuencia de la absorción de esta emisión (Collins *et al.*, 1985) por lo que podría también disminuir la cantidad de luz emitida por la célula, que no es detectada por el sensor de radiancia ascendente. Sin embargo, la subestimación de los valores altos de productividad primaria necesita ser investigado con más detalle.

IV.4 La Fluorescencia natural como estimador de la productividad primaria.

En general, se puede considerar la medición de la fluorescencia natural como un método aceptable de estimar la producción primaria en base a los resultados obtenidos en este trabajo. Se obtuvo casi 80% de la variabilidad explicada entre la productividad primaria medida y calculada mediante la fluorescencia natural, lo que se puede considerar como un valor alto tomando en cuenta los posibles errores de los métodos utilizados, que contribuirían alrededor de 10% de la variabilidad no explicada. El otro 10% se podría explicar en función del cambio

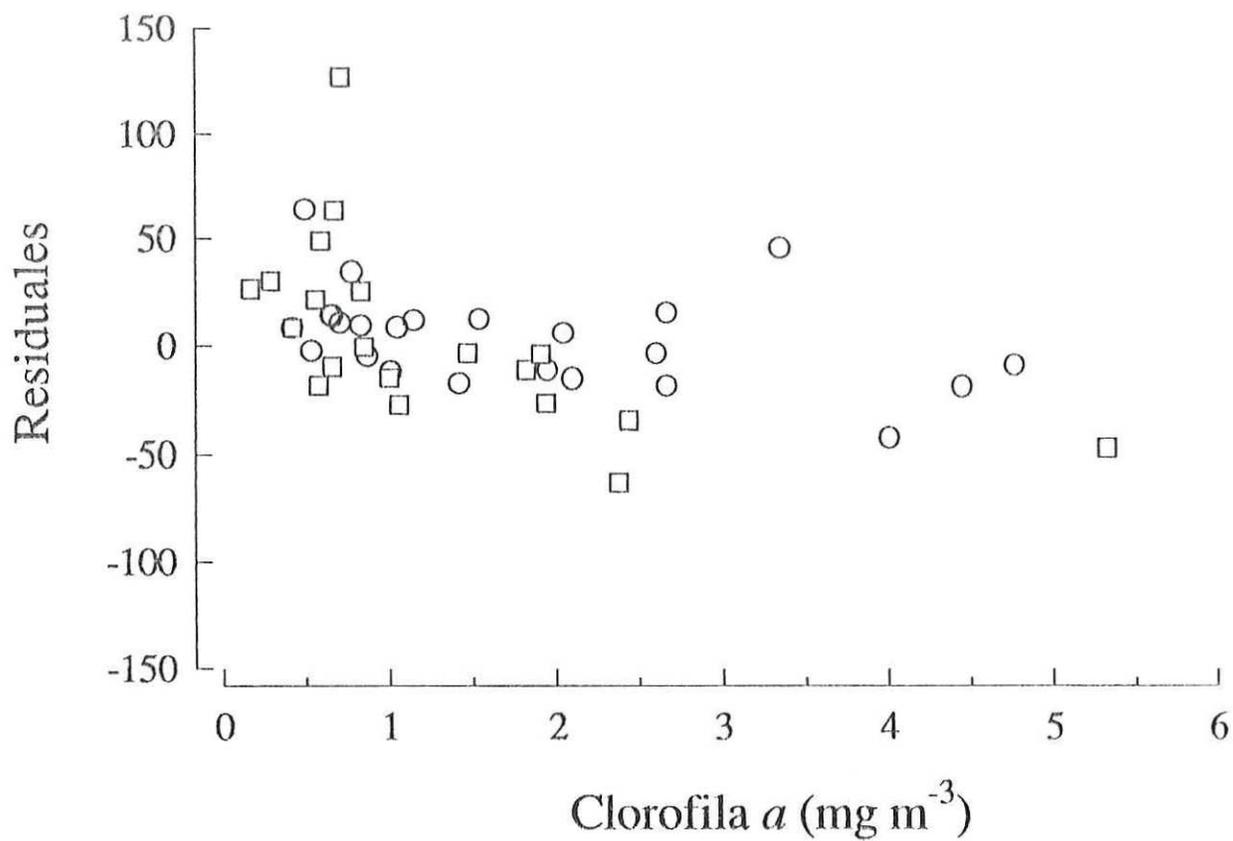


Figura 23. Residuales relativos de la relación 1:1 entre la productividad primaria medida y calculada para los datos de la Corriente de California y Golfo de California (crucero MOCE2) con respecto a la concentración de clorofila *a*.

de la razón de las eficiencias cuánticas con otras variables aparte de la irradiancia, presentándose su mayor efecto para valores altos de productividad primaria, por lo que si se minimiza la contribución de estos valores mediante una transformación logarítmica de los datos (o si se considera una regresión de segundo orden) el coeficiente de determinación aumenta hasta un 90%. Presentándose la variación no explicada en la región de los errores solo debidos a metodología. Sin embargo se necesita un mayor conocimiento y por lo tanto investigación del comportamiento en el océano de la eficiencia cuántica tanto para fotosíntesis como para la fluorescencia.

La medición de la fluorescencia natural es un método alternativo viable y atractivo para estimar la productividad primaria en aguas con diferentes características, ya que presenta una alta correlación con la productividad primaria medida para diferentes ecosistemas marinos en aguas mexicanas. Además, el método tiene las ventajas de no utilizar radioisótopos, ser rápido y produce datos de una alta resolución vertical.

V CONCLUSIONES.

Existió una alta correlación ($r=0.8$) entre la fluorescencia natural y la productividad primaria para todos los de para las diferentes zonas muestreadas. La relación entre estas variables no se puede explicar mediante un modelo lineal, por lo que la razón entre las eficiencias cuánticas de fotosíntesis y fluorescencia no es constante para diferentes niveles de irradiancia.

El cambio de la razón entre las eficiencias cuánticas está relacionado al cambio de la eficiencia cuántica de fotosíntesis. Tomando el modelo de Chamberlain *et al.* (1990), como base para describir el cambio de la razón con la irradiancia, obtuvimos un valor de las constantes empíricas de: $(\phi_c/\phi_f)_{\max}=1.7$ ($C \text{ foton}^{-1}$) y de $K_{cf} = 1.20$ ($\mu\text{moles cuanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Las constantes empíricas calculadas para el Golfo de California (MOCE2 y Cuenca Delfín) posiblemente son diferentes a las calculadas para la Corriente de California, esta diferencia no se pudo demostrar por la falta de datos. Asimismo, el cálculo de la productividad primaria no es diferente al utilizar las constantes empíricas calculadas por zonas o para todos los datos.

Con respecto a la temperatura, no existió alguna relación de la razón entre las eficiencias cuánticas, lo que es contrario a lo establecido por Chamberlain y Marra (1992).

Al tomar en cuenta el cambio de la razón entre las eficiencias cuánticas con la irradiancia *in situ* se obtiene una variación explicada de aproximadamente 80% entre la productividad primaria medida y calculada mediante la fluorescencia natural. Del 20% no explicado se puede atribuir aproximadamente 10% o más a la variabilidad por errores que se presentan en los

métodos usados. Esta variabilidad fue estimada en base al análisis de los problemas probables que se presentan en los dos métodos utilizados.

Para el método de productividad primaria la variabilidad mayor se presentó en el manejo de las muestras, con un coeficiente de variación de aproximadamente 8%. Con respecto a la medición de la fluorescencia natural no pudimos detectar un error sistemático abajo de los 5m, donde la dispersión hacia atrás de la luz solar es mínima. Otra fuente de variabilidad en este contexto es el cambio temporal (escala de tiempo de 2 hrs) de la fluorescencia natural y PAR, que puede afectar la comparación entre la productividad primaria y fluorescencia natural.

El otro 10% de la variancia no explicada, se puede atribuir a cambios de la eficiencia cuántica con otras variables, donde existe una subestimación de la productividad primaria a valores altos de clorofila, debido probablemente a reabsorción de la fluorescencia emitida.

El uso de la medición de la fluorescencia natural para estimar la productividad primaria en aguas mexicanas se presenta como un método de atractivo en cuanto a su rapidez y facilidad de manejo, lo que implica una mayor resolución espacial y temporal de la determinación de esta variable.

LITERATURA CITADA

- Alvarez-Borrego S., 1983. Gulf of California. En: Estuaries and Enclosed Seas, (Ketchum B. H, ed.). Elsevier, New York, USA. pp. 427-449.
- Alvarez-Borrego S. y G. Gaxiola-Castro, 1988. Photosynthetic parameters of the northern Gulf of California phytoplankton. *Cont. Shelf. Res.*, 8:37-47.
- Alvarez-Borrego S. y J. R. Lara-Lara, 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. En: The Gulf and peninsular province of the Californias (Dauphin P. y B. R. Simoneit, ed) AAPG Mem., 47:555-567.
- Bádán-Dagón A, C. J. Koblinsky y T. Baumgartner, 1985. Spring and summer in the Gulf of California: observations of surface thermal patterns. *Oceanologica Acta*, 8:13-22.
- Barber R. T., 1973. Organic ligands and phytoplankton growth in nutrient-rich seawater. En: Trace metals and metal-organic interactions in natural waters. (Singer P. ed). Ann Arbor Science Publishers, pp 321-338.
- Bazan-Guzman, M. C. y R. Lara-Lara, 1992. Productividad primaria y biomasa fitoplanctónica en la región norte del Golfo de California durante diciembre de 1986. Informe Técnico. Comunicaciones Académicas, Serie Ecología. CICESE. 63 pp.
- Bender M. L., K. Grande , J. Johnson, J Marra, J. Williams, J. Sieburth, M Pilson, C. Langdon, G. Hitchcock, J. Orchardo, C. Hunt, P Donagyu · K. Heinemann, 1987. A comparison of four methods for determining planktonic community production. *Limnol. Oceanogr.*, 32:1085-1098.
- Bricaud A., A. L. Bedhomme y A. Morel, 1988. Optical properties of diverse phytoplankton species: experimental results and theoretical interpretations. *J. Plankton Res.*, 10:851-873.
- Cassie R. M., 1962. Microdistribution and other error components of ^{14}C primary production estimates. *Limnol. Oceanogr.*, 7:121-130.

- Carlucci A. F., R. W. Eppley y J.R. Beers, 1986. Introduction to the Southern California Bight. En *Plankton dynamics of the Southern California Bight*. (Eppley R W. ed.). W.Springer-Verlang, New York, USA. pp.373.
- Chamberlain S. y J. Marra, 1992. Estimation of photosynthetic rate from measurements of natural fluorescence: analysis of the effects on light and temperature. *Deep-Sea Res.*, 39:1695-1706.
- Chamberlain, W. S., C. R. Booth, D. A. Kiefer, J. H. Morrow y R. C. Murphy, 1990. Evidence for a simple relationship between natural fluorescence, photosynthesis and Chlorophyll in the sea. *Deep-Sea Res.*, 37:951-973.
- Chelton D. B, P. Bernal y J. A. McGowan, 1982. Large-scale interannual physical and biological interaction in the California Current. *J. Mar. Res.*, 40:1095-1125.
- Cleveland J. S., J. Perry, D. A. Kiefer y M. C. Talbot, 1989. Maximum quantum yield of photosynthesis in the northwest Sargasso Sea. *J. Mar. Res.*, 47:869-886.
- Collins D. J., D. A. Kiefer, J. Soohoo y S McDermid, 1985. The role of reabsorption in the spectral distribution of phytoplankton fluorescence emission. *Deep-Sea Res.*, 32:983-1003.
- Cullen J. y M. P. Lesser, 1991. Inhibition of photosynthesis by ultraviolet radiation as a function of dose and dosage rate: results for a marine diatom. *Marine Biology*, 111:183-190.
- Cullen J., P. Neale y M. Lesser, 1992. Biological weighting function for the inhibition of phytoplankton photosynthesis by ultraviolet radiation. *Science*, 258:646-650.
- Cullen J. J., Stewart E., Renger E, Eppley R. W. y C. D. Winant, 1983. Vertical motion of the thermocline, nitracline and chlorophyll maximum layers in relation to currents on the Southern California Shelf. *J. of Mar. Res*, 41:239-262.
- Doerffer R. 1993. Estimation of primary production from fluorescence. *ICES mar. Symp.*, 197:104-113.

- Eppley R. W y O. Holm-Hansen, 1986. Primary Production in the Southern California Bight. En Plankton dynamics of the Southern California Bight. Ed. R. W. Eppley. Springer-Verlang, New York, USA. pp.373.
- Falkowski, P. G. y D. A. Kiefer, 1985. Chlorophyll a fluorescence in phytoplankton: relationship to photosynthesis and biomass. *Journal of Plankton Research*, 7:715-731.
- Falkowski P. G. y Z. Kolber, 1993. Estimation of phytoplankton photosynthesis by active fluorescence. *ICES Mar. Sci. Symp.*, 197:92-103.
- Falkowski P. G., K. Wyman, A. Ley y D. Mauzerall, 1986. Relationship of steady state photosynthesis to fluorescence in eucarytic algae. *Biochem. Biophys. Acta*, 849:183-192.
- Fitzwater S. E., G. A Knauer y J. H. Martin, 1982. Metal contamination and its effect on primary production measurements. *Limnol. Oceanogr.*, 27(3):544-551.
- Gaxiola Castro G., 1994. Efectos de algunos procesos físicos sobre la fisiología y productividad del fitoplancton marino. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. pp146.
- Gaxiola-Castro G., S. Alvarez-Borrego y R. A. Schwartzlose, 1978. Sistema del bióxido de carbono en el Golfo de California. *Ciencias Marinas.*, 5:25-40.
- Gaxiola-Castro G. y S. Alvarez-Borrego, 1986. Productividad primaria del Pacifico Mexicano. *Ciencias Marinas.*, 12:26-33.
- Geider R. J. y B. A. Osborne, 1992. *Algal Photosynthesis*. Chapman and Hall. New York, USA. 255pp.
- Gilbert J. Y. y W. E. Allen, 1943. The phytoplankton of the Gulf of California obtained by the *E.W. Scripps* in 1939 and 1940. *J. of Mar. Res.*, 5:89-110.
- Gonzalez-Morales A. T, Gaxiola-Castro G. y Lara-Lara R., 1993. Daily photosynthetic parameters and biomass from size-fractioned phytoplankton off Baja California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 36:147-158.

- Gordon H., 1979. Diffuse reflectance of the ocean: The theory of its augmentation by chlorophyll a fluorescence at 685nm. *Appl. Opt.*, 18:1161-1166.
- Haardt H. y H. Maske, 1986. Variability of excitation-emission and absorption spectra normalized to the chlorophyll concentration. En: The use of chlorophyll fluorescence measurements from space for separating constituents of sea water. Vol 1 ESA Contract No. RFQ3-5060-84/NL/MD. GKSS Research Center Geesthacht, FRG.
- Harrison P. J., 1988. Adaptation to high and low irradiancies measured by photosynthetic rate (^{14}C). En: *Experimental Phycology, A laboratory manual* (Lobban S.C, D. Chapman y B. P. Kremer, eds.) Cambridge U. Press. New York. 294pp.
- Hayward T.L., 1993. Preliminary observations of the 1991-1992 El Niño in the California Current. *CalCOFI Rep.*, Vol 34:21-29.
- Hayward T. L., E. L. Venrick y J. A McGowan, 1983. Environmental heterogeneity in the central North Pacific. *J. Mar. Res.*, 41:711-729.
- Hernandez-Ayon, J. M., M. S. Galindo-Bect, B. P. Flores-Baez y S. Alvarez-Borrego, 1993. Nutrient concentration are high in the turbid waters of the Colorado River delta. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 37:551-561.
- Helbling E. W., V. Villafañe, M. Ferrario y O. Holm-Hansen, 1992. Impact of natural ultraviolet radiation on rates of photosynthesis and on specific marine phytoplankton species. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 80:89-100.
- Hoepffner N. y S. Sathyendranath. 1991. Effect of pigment composition on absorption properties of phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 73:11-23.
- Holm-Hansen, O., C. J. Lorenzen, R. W. Holmes y D. H. Strickland, 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons. int. Explor. Mer.*, 30:3-15
- Jackson G. A., 1986. Physical Oceanography of the Southern California Bight. En: *Plankton dynamics of the Southern California Bight*. (Eppley R. W, ed.). Springer-Verlang, New York, USA. pp.373.

- Jeffrey, S. W. y G. F. Humphrey, 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b and c1 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol.*, 167:191-194.
- Jerlov N. G., 1976. *Marine optics*. 2da edición. Elsevier. New York. 435pp.
- Kattawar, G. W. y J. C. Vastano, 1982. Exact 1-D solution to the problem of chlorophyll fluorescence from the ocean. *Appl. Opt.*, 21:2489-2492.
- Kiefer D. A., 1994. Light absorption, fluorescence, and photosynthesis: *Skeletonema costatum* and field measurements. En *Ocean Optics*. (Spinrad R., Carder K y M. J. Perry, ed). Oxford University Press. New York. 283pp.
- Kiefer D. A. y R. A. Reynolds, 1992. Advances in the understanding of phytoplankton fluorescence and photosynthesis. En: *Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea*. (Falkowski P y Woodhead A. eds). *Environ. Sci. Res.* 43, Plenum Press. New York. 550 pp.
- Kiefer, D. A., W. S. Chamberlain y C. R. Booth, 1989. Natural fluorescence of Chlorophyll a: relationship to photosynthesis and Chlorophyll concentration in the western South Pacific Gyre. *Limnol. Oceanogr.*, 34:868-881.
- Kirk, T. O., 1986. *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. Cambridge University Press. Cambridge, U.K. 401 pp.
- Kishino, M. y S. Sugihara, 1984. Estimation of quantum yield of chlorophyll a fluorescence from the upward irradiance spectrum in the sea. *La Mer*, 22:233-240.
- Kolber Z. y P. G. Falkowsky, 1993. Use of active fluorescence to estimate phytoplankton photosynthesis in situ. *Limnol. Oceanogr.*, 38(8):1646-1665.
- Laws E. A., 1991. Photosynthetic quotients, new production and net community production in the open ocean. *Deep-Sea Res.*, 38:143-167.
- Lewin J. y C. H. Chen, 1973. Changes in the concentration of soluble and particulate iron in seawater enclosed in containers. *Limnol. Oceanogr.*, 18:590-596.

- Lignell R., 1992. Problems in filtration fractionation of ^{14}C primary productivity samples. *Limnol. Oceanogr.*, 37:172-178.
- Maske H., 1984. Daylight ultraviolet radiation and the photoinhibition of phytoplankton carbon uptake. *J. Plankton Res.*, 6(2):351-356.
- Maske H y H. Haardt, 1987. In vivo fluorescence yield (excitation 675nm, emission 730nm) and specific in vivo absorption coefficient of chlorophyll a at 675nm: variations in quantum yield. *Arch. Hydrobiol.*, 29:123-129.
- Morel A. y A. Bricaud, 1981. Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and applications to specific absorption of phytoplankton. *Deep-Sea Res.*, 28a:1375-1393.
- Morel, A. y L. Prieur, 1977. Analysis of variations in ocean color. *Limnol. Oceanogr.*, 22:709-722.
- Neville, R. A. y J. F. Gower, 1977. Passive remote sensing of phytoplankton via chlorophyll a fluorescence. *J. Geophys. Res.*, 82:3487-3493.
- Pegau W. S. y J. R. Zaneveld, 1993. Temperature-dependent absorption of water in the red and near-infrared portions of the spectrum. *Limnol. Oceanogr.*, 38(1):188-192.
- Peterson B. J., 1980. Aquatic primary production and the ^{14}C - CO_2 method: a history of the problem. *Annual Review of Systematic Ecology*, 11:359-385.
- Prezeling B. B., 1981. Light reactions in photosynthesis. En: *Physiological bases of phytoplankton ecology* (Platt T., ed). *Can. Bull. Fish. Aquatic Sci.*, 210. Ottawa. 230pp.
- Prezeling B. B., M. Tilzer, O. Schofield y C. Haese., 1991. The control of the production process of phytoplankton by the physical structures of the aquatic environment with special reference to its optical properties. *Aquatic Sciences*, 53(2):137-186.
- Platt T., 1986. Primary production of the ocean water column as a function of surface light intensity: algorithms for remote sensing. *Deep-Sea Res.*, 33(2):149-163.

- Richardson K., 1991. Comparison of ^{14}C primary production determinations made by different laboratories. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 72:189-201.
- Ryther J. H. y C. S. Yentsch, 1956. The estimation of phytoplankton production in the ocean from chlorophyll and light data. *Limnol. Oceanogr.*, 2:281-286.
- Santamaría-del-Angel E., S. Alvarez-Borrego y F. E. Müller-Karger, 1994. Gulf of California biogeographic regions based on coastal zone color scanner imagery. *J. Geo. Res.* 99(C4):7411-7421.
- Sathyendranath S., L. Lazarra y L. Prieur, 1987. Variations in the spectral values of specific absorption of phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.*, 32:403-415.
- Schofield O., B. Prezelin, R. Bidigare y R. Smith, 1993. In situ photosynthetic quantum yield. Correspondence to hydrographic and optical variability within the Southern California Bight. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 93:25-37.
- Siegel D. A., T. D. Dickey, L. Washburn, M. Hamilton y B. G. Mitchell, 1989. Optical determination of particulate abundance and production variations in the oligotrophic ocean. *Deep-Sea Res.*, 36:211-222.
- Smith R. C. y K. S. Baker, 1981. Optical properties of the clearest natural waters. *Applied Optics*, 20:177-184.
- Sokal R. R. y F. J. Rohlf, 1981. *Biometry*. W. H. Freeman. New York, 860pp.
- Soohoo J. B., D. A. Kiefer, D. J. Collins y I. S. McDermid, 1986. In vivo fluorescence-excitation and absorption spectra of marine phytoplankton: I. Taxonomic characteristics and responses to photoadaptation. *J. Plankton Res.*, 8:197-214.
- Steemann Nielsen, 1952. The use of radioactive carbon (^{14}C) for measuring organic production in the sea. *J. Cons. per. int. Explor. Mer.* 18:117-140.
- Stegmann, P. M., M. R. Lewis, C. O. Davis y J. J. Cullen, 1992. Primary production estimates from recordings of solar-stimulated fluorescence in the Equatorial Pacific at 150°W. *J. Geophys. Res.* 97(C1):627-638.

- Strickland J. D., 1960. Measuring the production of marine phytoplankton. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.* 122:1-172.
- Strickland, J. D. y T. R. Parsons, 1972. A practical handbook of seawater analysis. Ed. *Bull. Fish. Res. Bd., Canada.* 167 pp.
- Sugihara S., M. Kishino y N. Okami, 1984. Contribution of Rayman scattering to upward irradiance in the sea. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 40:397-404.
- Sybrandy A. L. y P. P. Niiler, 1991. The WOCE/TOGA SUP Lagrangian Drifter construction manual. Scripps Institution of Oceanography. Reference 91/6.
- Simpson J. J., 1983. Large Scale thermal anomalies in the California Current during the 1982-1983 El Niño. *Geophys. Lett.*, 10:937-940.
- Topliss, B. J, 1985. Optical measurements in the Sargasso Sea: Solar stimulated chlorophyll fluorescence. *Oceanol. Acta* 8:263-270.
- Topliss B. J. y T. Platt, 1986. Passive fluorescence and photosynthesis in the ocean: Implications for remote sensing. *Deep-Sea Res.*, 33:849-864.
- Torres-Moye G. y Acosta-Ruiz M. J., 1986. Some chemical properties indicating coastal upwelling events and subsurface countercurrent in the area near Punta Colonet, Baja California. *Ciencias Marinas*, 12:10-25.
- Torres-Moye G. y Alvarez Borrego, 1987. Effects of the 1984 "El Niño" on the summer phytoplankton of a Baja California upwelling zone. *Journal of Geophysical Res.*, 92:14383-14386.
- Worrest C. R., 1982. Review of the literature concerning the impact of UV-B radiation upon marine organisms. En, *The role of solar ultraviolet radiation in marine ecosystems.* Editor, Calkins J. New York, USA, pp 429-457.
- Zeitzschel, 1969. Primary productivity in the Gulf of California. *Mar. Biol.*, 3:201-207

Anexo 1

Determinación de la radioactividad agregada a las muestras mediante la preparación de estándares de actividad.

Introducción

En la medición de la productividad primaria mediante la incorporación de ^{14}C , uno de los puntos más importantes es el de conocer la radioactividad que se está inoculando a las muestras, ya que el resultado de este método depende en gran manera de conocer con precisión esta actividad.

Generalmente se utiliza la actividad nominal reportada por la compañía que produce las ampollas con la solución marcada con el isótopo radiactivo, en nuestro caso se utiliza NaCO_3 marcado con ^{14}C . Sin embargo, al utilizar soluciones radioactivas preparadas por laboratorios no comerciales, la actividad nominal puede ser diferente a la actividad real de la solución, aunado a esto, al abrir una ampolla nueva existe la probabilidad de una pérdida de la actividad con tiempo (en el caso de la solución de $^{14}\text{C}\text{-NaCO}_3$, ver sección abajo), por lo que si se utiliza la solución radioactiva remanente de una ampolla ya abierta, se tiene que conocer la actividad que ésta presenta al momento de realizar los experimentos.

Para conocer la actividad real de una solución radioactiva es necesario preparar “estándares de actividad”. Este anexo se refiere a la forma adecuada de preparar los estándares en relación a algunas pruebas realizadas para determinar los efectos de varios factores que intervienen en la preparación de los mismos.

Pérdida de actividad de la solución una vez abiertas las ampollas.

Se detectó que una vez que se abre la ampollita existe una pérdida de la actividad de la solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$. Se determinó esta pérdida en base a la medición de la radioactividad presente en la solución a diferentes días después de abrir la ampollita, la cual se almacenó a 4°C . La preparación de los estándares para medir la actividad consistió solamente en agregar una cierta cantidad de solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$ al cóctel y medir posteriormente en el contador de centelleo líquido.

En la figura 1 se observa que la actividad disminuye en forma exponencial con respecto al tiempo, resultando en 13% de la actividad inicial a los 32 días después de que se abrió la ampollita. Aún cuando la descripción de una relación causal entre el tiempo y la disminución de actividad confiable necesita un número mayor de datos al que tenemos, se realizó un análisis de regresión con un modelo de tipo $(y=y_0 e^{(t-k)})$ para tener una idea del tipo de relación que existe entre estas dos variables. Se obtuvo que el tiempo de decaimiento de la actividad a un 50% de la original fué de 13 aproximadamente.

La pérdida de actividad una vez que se abren las ampollas se puede atribuir al escape de CO_2 radioactivo ($^{14}\text{C-CO}_2$). La tasa de pérdida depende del pH. A un pH bajo de la solución, existiría cierta proporción del CO_2 total de la muestra como gas disuelto, el cual puede escapar al aire. El intercambio del gas presente en la solución con el aire depende del pH de la solución, la temperatura y de la presión parcial del mismo tanto en el ambiente como en la solución.

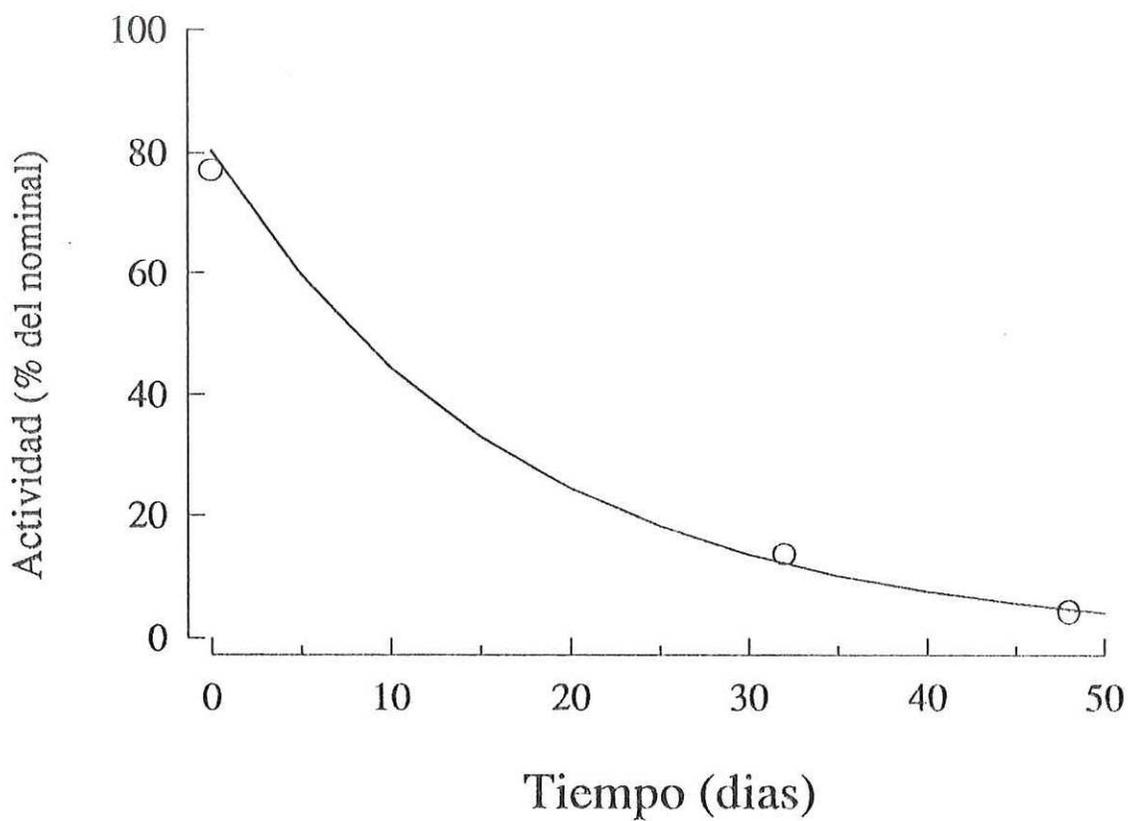


Figura 1. Actividad (en relación a la nominal) con tiempo de las solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$ una vez abiertas las ampollas.

En base a estos resultados se determinó que la preparación de los estándares de actividad se debe de hacer con una diferencia mínima en tiempo desde que se inoculan las botellas hasta la preparación de los mismos. Asimismo, es necesario hacer estándares de actividad cuando se esté utilizando una solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$ que provenga de una ampollita ya abierta y cuando no se tenga la seguridad de que la actividad nominal sea igual a la real.

Además, se recomienda transferir el remanente de una ampollita abierta a frascos de teflon y congelarlos ya que la pérdida de actividad por difusión del CO_2 de las ampollitas será menor si la solución esta en estado sólido.

Preparación de estándares de actividad.

Antes de describir las pruebas que nos permitieron establecer una forma óptima de preparación de los estándares, conviene explicar algunos aspectos que intervienen en la medición de radiactividad mediante la técnica de conteo de centelleo líquido.

Básicamente, la técnica de conteo de centelleo líquido es la medida de la radioactividad mediante la detección fotométrica de la luz producida por una molécula orgánica excitada debido a la absorción de la energía de decaimiento del material radioactivo. Se le denomina de centelleo líquido ya que la muestra a analizar debe de ser introducida en una mezcla líquida llamada 'cóctel de centelleo', el cual está compuesto generalmente de un solvente orgánico (xileno, tolueno) el cual se va a excitar por la absorción de la energía y transfiere esta energía a una molécula de flúor que a su vez se desexcitará emitiendo luz (centelleo) que será detectada por un fotomultiplicador.

En la práctica existen varios factores que influyen en la eficiencia de emisión de luz, disminuyendo la cantidad de luz y de energía que debiera detectarse si estos no existieran. A este efecto se le denomina como “quenching”. Se ha catalogado tres tipos diferentes de “quenching” los cuales son: “quenching” químico, por color (absorción) y de auto-absorción. El “quenching” químico se refiere a cualquier sustancia añadida al cóctel que interfiera en la transferencia de energía del solvente al flúor o del material radiactivo al solvente. El “quenching” por color es debido a la absorción de la luz emitida por el flúor por alguna sustancia con color presente en el cóctel. Finalmente el “quenching” por auto-absorción es cuando los electrones son absorbidos en un medio que no es el cóctel, por lo queda sin ser detectada.

Una vez explicadas las bases de la técnica de conteo centelleo líquido se procede a describir las pruebas realizadas.

Pérdida de la actividad con tiempo de la solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$ en el cóctel.

La forma inicial de preparar los estándares de actividad que utilizamos fué la de añadir el mismo volumen de solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$ que se inoculó a las muestras a un vial de centelleo con 10ml de cóctel “universol”. El resultado que se obtenía se consideraba como el real, el cual siempre fue más bajo del nominal hasta en un 40%. Sin embargo con un análisis posterior volviendo a contar las muestras se detectó que existía una pérdida con tiempo de la actividad inicial medida.

Graficando la actividad medida contra el tiempo de medición después de preparados los estándares (fig. 2) se observa que la actividad decae exponencialmente con respecto al

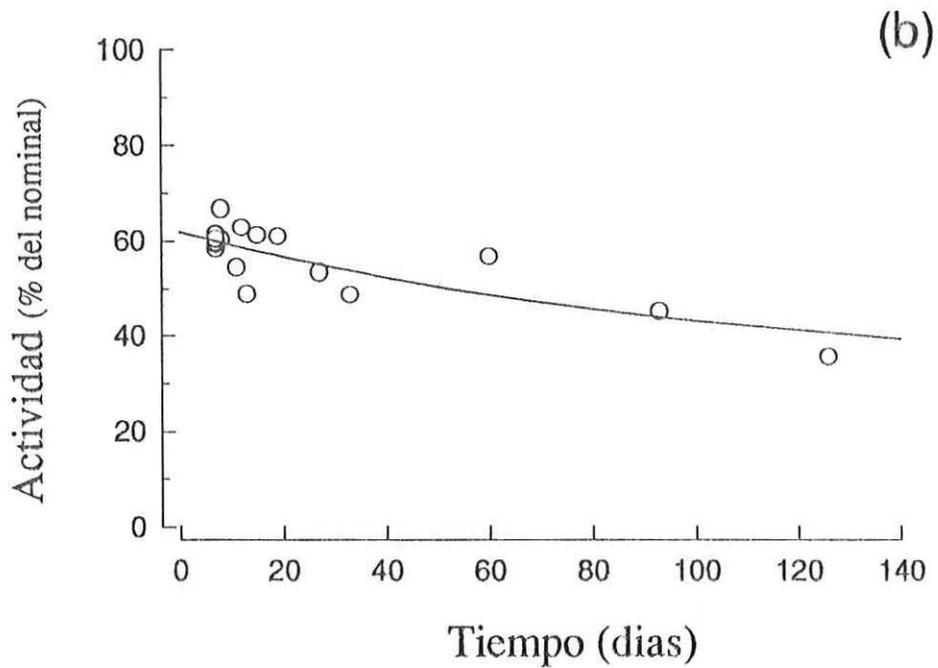
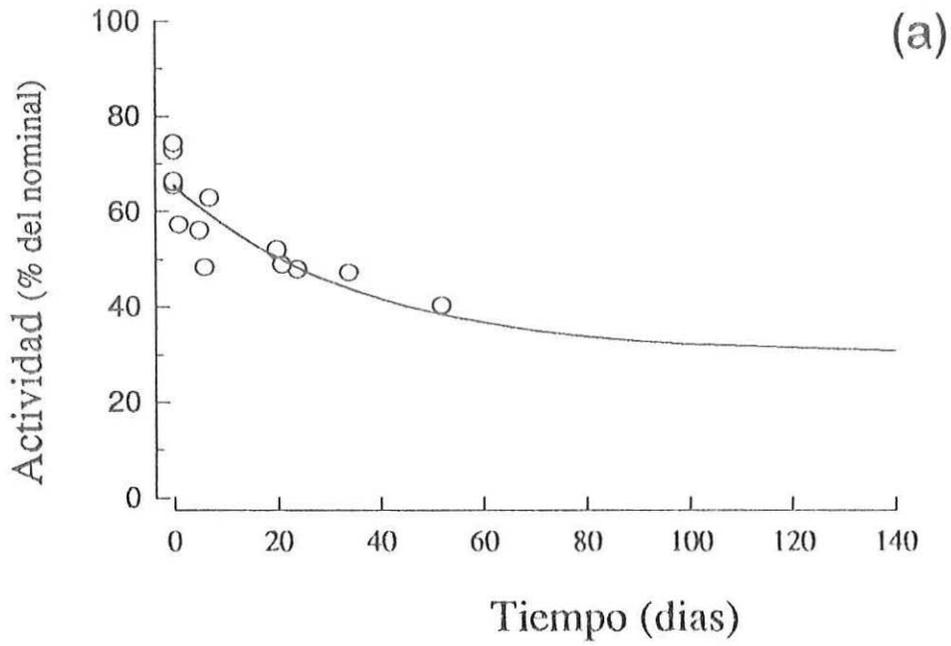


Figura 2. Actividad (en relación a la nominal) con tiempo de los estándares preparados agregando solamente la solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$ al cóctel de centelleo. (a) Lote 1. (b) Lote 2.

tiempo. En el transcurso de los muestreos realizados para este trabajo de tesis se manejaron dos lotes diferentes de solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$, por eso es que se hicieron los análisis para cada uno independientemente.

Del comportamiento del decaimiento de la actividad con tiempo (fig. 2) podríamos extrapolar la actividad mediante un ajuste exponencial al tiempo cero de lectura y así obtener un valor estimado de la actividad del lote al tiempo de abertura de la ampollita, sin embargo la pérdida inicial de la actividad de 100% a aproximadamente 70% es en el orden de minutos o segundos, (Iverson et al, 1976). Esta pérdida es debida al pH ácido que presenta el cóctel (aproximadamente 6). Como opción a eliminar la pérdida de actividad se podría aumentar el pH mediante la adición de NaOH. Sin embargo la agregación de NaOH puede causar otros procesos que afecten el resultado final, como quimioluminiscencia (producción de fotones) y “quenching” químico (Strickland y Parsons, 1972; Anónimo, 1988).

Iverson *et al.*, (1976) describieron el mismo efecto de la pérdida de actividad pero con otro tipo de cóctel y proponen que para conocer la actividad real de la solución radioactiva, se debe leer inmediatamente los estándares de actividad o el uso de Fenoletilamina como secuestrador del $^{14}\text{C-CO}_2$ que escapa del estándar.

Consideramos que la lectura inmediata de los estándares no es una opción buena para conocer la actividad real de las muestras debido a la pérdida casi inmediata de la actividad (que se comprobó mediante algunas pruebas realizadas), además de ser una medida poco práctica. Por lo tanto, realizamos varias pruebas utilizando un agente capturador del $^{14}\text{C-CO}_2$, que en nuestro caso fue etanolamina el cual reacciona rápidamente con el CO_2 y forma

carbamatos, los cuales son estables en los cócteles de centelleo líquido (Jeffay y Alvarez, 1961; Duncombe *et al.*, 1969). Se probó asimismo, que no existían diferencias al utilizar el etanolamina o fenoletilamina.

Pruebas con los estándares de actividad.

Efecto de diferentes concentraciones de etanolamina.

Se prepararon una serie de estándares de varias ampollitas de los dos lotes de ^{14}C que se manejaron durante los muestreos. La forma de prepararlos fué agregar 200 μl de etanolamina a un vial con 10ml de cóctel “universol” y al final agregar un volumen de 200 μl de la solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$. Estos estándares se leyeron aproximadamente 7 días después de su preparación. Se obtuvo como resultado una actividad no mayor del 8% de la actividad nominal. Este resultado erróneo se explicó en base a que el etanolamina utilizado podría estar contaminado o que había un efecto de la concentración de etanolamina sobre la actividad medida.

Por lo tanto, se probó el efecto de utilizar diferentes concentraciones de etanolamina para la preparación de los estándares. Se agregó diferentes volúmenes de etanolamina al cóctel y después la solución de $^{14}\text{C-NaCO}_3$, los estándares preparados se leyeron inmediatamente. Se obtuvo como resultado que al agregar un volumen mayor de etanolamina se detectaba una menor actividad en el cóctel (fig. 3), asimismo al preparar otro juego de estándares y al leerlos después de dos días de prepararlos se obtenían actividades muy bajas y también dependientes de la cantidad de etanolamina agregada (Fig. 3).

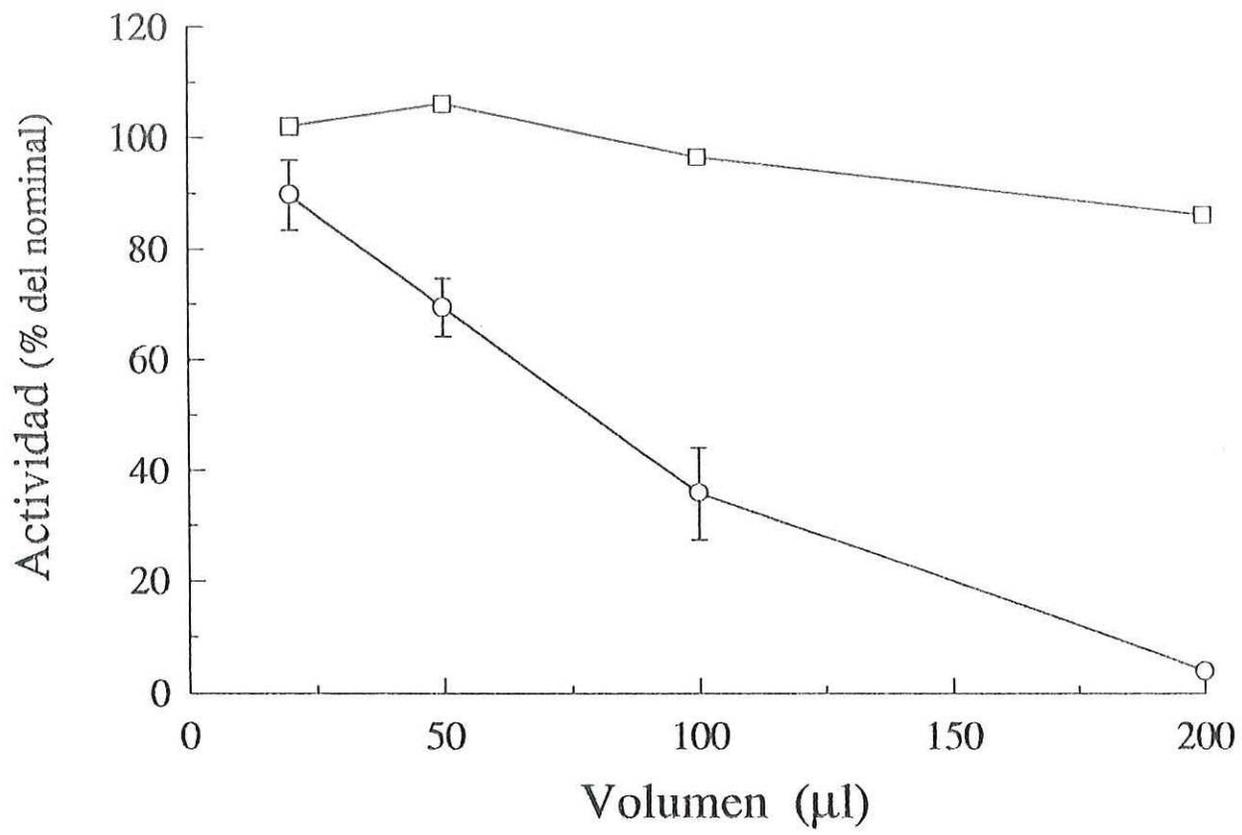


Figura 3. Actividad (en relación a la nominal) con volumen de etanolamina agregado a los estándares de actividad, determinada inmediatamente (rectángulos) y dos días después (círculos). Las líneas verticales representan una desviación estándar.

Efecto del agua sobre las muestras y estándares.

Los resultados anteriores presentan una actividad baja en relación a la actividad nominal y depende del tiempo transcurrido entre la preparación y lectura de los estándares. Sin embargo en una prueba posterior al agregar agua cuando se preparan los estándares (con el objeto de tener una eficiencia del cóctel estable: en fase gel) o después de cierto tiempo de prepararlos, la actividad medida aumentó hasta casi un 100% de la nominal (fig. 4).

Una primera hipótesis que se manejó para explicar esto fue que el salinidad presentaba un efecto de “quenching” muy alto que no se detectaba mediante un estándar externo (perla de $^{137}\text{Cesio}$; numero H), ya que la eficiencia de conteo del contador era alta en las muestras con baja y alta actividad. Esta hipótesis se manejo en base a que las soluciones de bicarbonato marcado son preparadas en agua de mar generalmente, por lo que presentan una cierta concentración de sales.

Esta hipótesis se desechó al comprobarse que no se presentaba un efecto claro de aumento de la actividad al agregar agua a las muestras de experimentos de productividad primaria utilizando filtros de fibra de vidrio (GF/F; fig. 5), las cuales deben de presentar una concentración de sal mayor debido a que este tipo de filtro absorbe agua hasta 560% de su peso, lo que nos estaría representando aproximadamente 230 μl de agua de mar en la muestra. Asimismo, se presenta un aumento en la actividad de los tratamientos con ^{14}C con etanolamina al agregar agua de mar y agua destilada y disminuye la actividad en el tratamiento de ^{14}C solo en el cóctel de control al agregar agua destilada (fig. 5). Estos resultados son contrarios a la hipótesis planteada en relación a que debería aumentar la

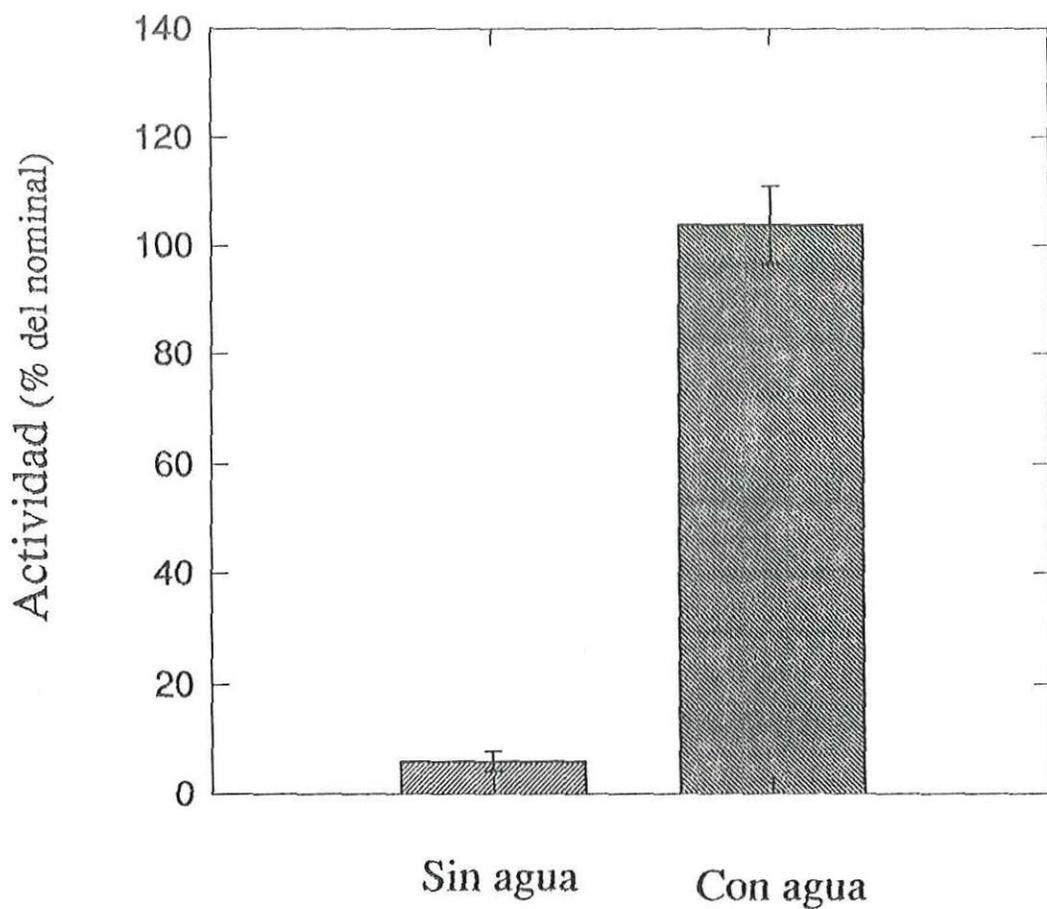


Figura 4. Actividad (en relación a la nominal) de los estándares preparados con etanolamina sin agua y agregando 0.8 ml de agua destilada. Las líneas verticales representan una desviación estándar.

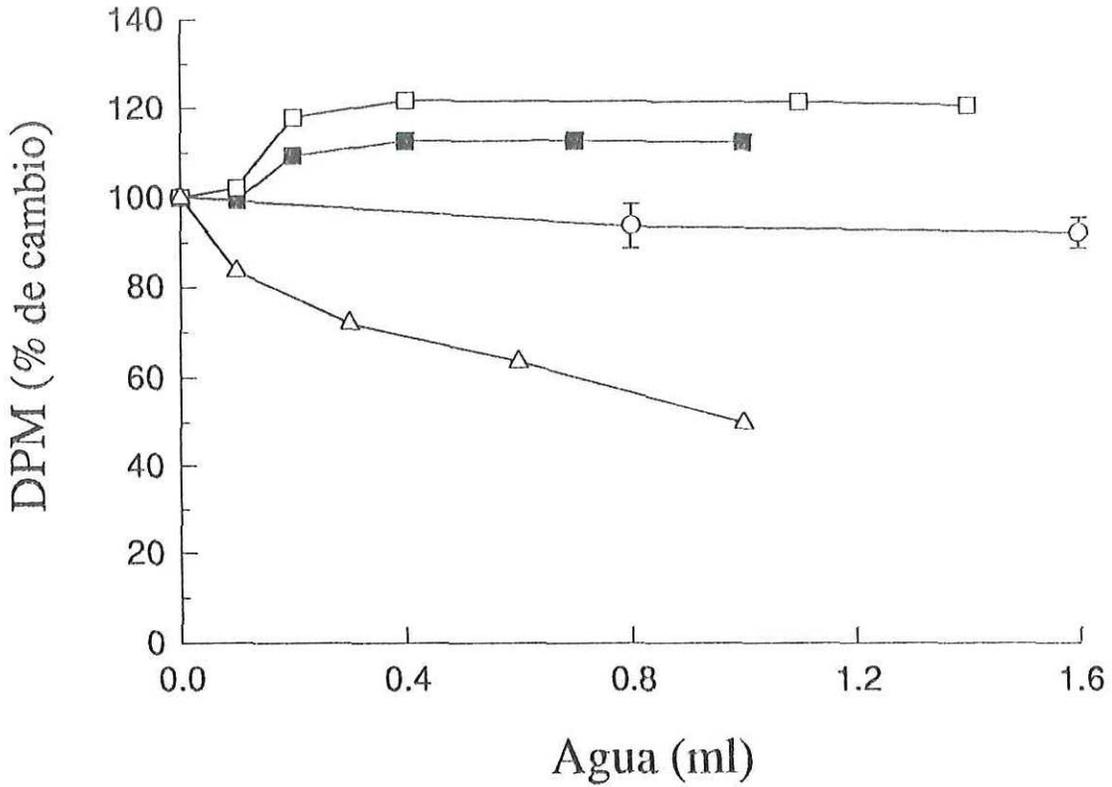


Figura 5. Cambio porcentual de la actividad medida en desintegraciones por minuto (DPM), de los estándares preparados con 0.2ml de etanolamina agregando agua de mar (rectángulos) y agua destilada (rectángulos negro), de las muestras de experimentos de productividad primaria utilizando filtros GF/F agregando agua destilada (círculos) y de los estándares sin etanolamina (triángulos).

actividad de los estándares al disminuir un posible “quenching” por sales al agregar agua, ya que se esta diluyendo las sales en el cóctel..

Un punto importante a que hay que hacer notar en la figura 5 es que la pérdida de señal como desintegraciones por minuto (DPM) no se ve compensada por la disminución de la eficiencia de conteo. Por lo que se puede establecer que la utilización de un estándar externo para la estimación de los procesos de “quenching”, no siempre será una medida absoluta del “quenching” real que presenta la muestra.

En base a los resultados obtenidos y analizando las muestras preparadas, una explicación del aumento de actividad de los estándares a los que se les agrega agua puede ser que al reaccionar el etanolamina con el $^{14}\text{C-CO}_2$ forma una separación de fases entre el cóctel y la nueva solución formada, por lo que la emisión de radiación beta no puede interactuar con el cóctel (“quenching” del tipo de auto-absorción; Anónimo, 1988), al agregar el agua se rompe esta separación de fases y se forma una solución entre el cóctel y la solución formada, aumentando la actividad por la eliminación de “quenching”.

Se propone que la forma adecuada para preparar los estándares de actividad es mediante el uso de etanolamina (200 μl) y la agregación de 0.8ml de agua destilada. Hay que tener en cuenta que esto se refiere para el mismo tipo de cóctel utilizado en estas pruebas (universol). Asimismo, la medida de “quenching” mediante un estándar externo hay que tomarla con precaución en relación a que no detecta todo tipo de “quenching”.

Literatura Citada

- Anónimo, 1988. LS5000 TD and TA liquid scintillation systems, operation manual. Beckman Instruments manual. Fullerton CA, 530pp.
- Duncombe W. G y T. Rising, 1969. Scintillation counting of $^{14}\text{CO}_2$ from in vitro systems: Acomparision of trapping agents. *Anal. Bioch.*, 30:275-27p.
- Iverson R. L., H. F. Baitaker y V. B. Myers, 1976. Loss of radiocarbon in direct use of Aquasol for liquid scintillation counting of solutions containing $^{14}\text{C-NaHCO}_3$. *Limnol. Oceanogr*, 21:756-58.
- Jeffay H. y J. Alvarez, 1961. Liquid Scintillation counting of carbon-14. *Analytical chemistry*, 33(4):612-615.
- Strickland J. D. y T. R. Parsons, 1972. A practical Handbook of seawater analysis. Ed. Bull. Fish. Res. Bd.. Canada, 167pp.

Anexo 2

The Adsorption of Dissolved Organic Matter on Inorganic Filter Substrate - Implication for ^{14}C Carbon Uptake Measurements.

Helmut Maske* and Ernesto Garcia-Mendoza

Ecology Department, CICESE, Apdo.Postal 2732, Ensenada, B.C., Mexico

Telephone: 011-52-617-44501

Fax: 011-52-617-45154

Internet: hmaske@cicese.mx

En prensa: Applied and Environmental Microbiology

ABSTRACT

Inorganic carbon uptake rates for glass fiber filtered samples are higher than for membrane filtered samples due to adsorption of DOM to the filter substrate. Experimentally derived values for adsorption onto filters were (relative units): GF/F = 1, Quartz filter = 1.1, GF/C = 0.6; GN-6, Gelman = 0.1; Nuclepore and Poretics = 0.0; Anodisc = 0.4 to 1.9.

Measurements of primary production with ^{14}C -inorganic carbon ($^{14}\text{C}_i$) demonstrate that when membrane filter and glass fiber filter are compared, the latter filter type consistently results in a slightly higher activity with natural populations (e.g. 3, 6) or with phytoplankton cultures (2). We suggest that the difference can be explained by dissolved organic material (DOM) being adsorbed to the surface of glass fiber filters. The source of the labeled DOM can be excretion or cell breakage. Adsorption of DOM may also influence other measurements, for example particulate organic matter (POM) (8 cited by 4) including particulate carbon or nitrogen (POC, PON) or other microbial biomass or production measurement.

Our $^{14}\text{C}_i$ uptake experiments were performed in the northern Gulf of California ($30^{\circ}13'N$ $114^{\circ}14.5'$) and the California Current ($31^{\circ}50'N$ $116^{\circ}53'$). For the GF/F and the membrane filtered samples the 2 hour incubations with $^{14}\text{C}_i$ (7) were done in situ in separate polycarbonate bottles and filtered (20 kPa) with polysulfone filterholders at the end of the incubation. The filters were acidified in scintillation vials with 0.5ml of 1N HCl for 24 hours

before the cocktail was added (5). External standard quenching correction was applied, the data are not corrected for dark uptake. For the laboratory experiments phytoplankton cultures (*Chaetoceros* sp., Aquaculture Department, CICESE) were incubated for several days with ^{14}C -carbonate in seawater and then filtered onto glass fiber filters (GF/F). The filters with the sample and 5ml of filtrate were homogenized in a glass/teflon-pestil homogenizer. The homogenate was then filtered sequentially through a glass fiber filter and a $0.2\mu\text{m}$ membrane filter. The clear filtrate, DOM stock solution was diluted to a working DOM solution with approximately the volume of the culture originally filtered with either filtered seawater or distilled water. Thus we simulated the ionic strength of natural seawater or freshwater in our DOM solution. The working DOM solution was used for the experiments less than 3 hours after preparation.

The filter types used in the experiments were: 1. Glass fiber, GF/F (Whatman), $0.8\mu\text{m}$ nominal pore size. 2. Glass fiber, GF/C (Whatman), $1.2\mu\text{m}$ nominal pore size. 3. Quartz fiber, QM-A (Whatman), unknown pore size. 4. Aluminiumoxide, honeycomb pore pattern, Anodisc, $0.2\mu\text{m}$. 5. Membrane, $0.45\mu\text{m}$, mixed cellulose acetate and cellulose nitrate, GN-6 (Whatman). 6. Polycarbonate, $0.2\mu\text{m}$, Nuclepore and Poretics-black. The filters were brought into contact with the radioactive DOM solution by two alternative ways: The filter was dipped into the solution or the filter was held in a vacuum filtration device and the solution was filtered through it. After the filter contacted the radioactive DOM solution, the filter was rinsed with a non-radioactive DOM solution prepared the same way as the radioactive DOM solution. The filter was transferred to a scintillation vial, 0.5ml of 1N HCl was added and the vial left to vent for at least 24 hours at room temperature and counted (Beckman (LS 5000) scintillation

counter, Universol cocktail ICN Radiochemicals). In some experiments the filters were wetted before being brought into contact with the radioactive DOM solution by immersion for 0.5 hours either in distilled water, non-radioactive saline DOM solution or non-radioactive freshwater DOM solution.

$^{14}\text{C}_i$ uptake measurements in Mexican Pacific waters show a small but statistically significant increase in GF/F filtered samples compared to membrane filtered samples (Fig. 1). In Fig.1 no outliers were excluded. A linear regression of the data in Fig.1 shows that the intercept is not statistically different from zero, but the slope of 1.06 is at the 99.5 percent level statistically different from 1.0. In the laboratory experiments where GF/F filters were immersed in the seawater-DOM solution the filters without pretreatment showed rapid adsorption of radioactive DOM and the saturation level of adsorption was reached after a few seconds (Fig.2). Adsorption of radioactive DOM was slower and did not acquire during 5 minutes the level of untreated GF/F filters if the filters were before immersed in distilled water or in unmarked DOM in seawater (Fig.2). The adsorption of radioactive DOM from distilled water-DOM solution onto pretreated GF/F filter resulted in higher final adsorption values (Fig.3) than in the comparable experiment with seawater-DOM (Fig.2). The filter that was pretreated with distilled water-DOM (Fig.3, C) resulted in higher initial rates of adsorption than distilled water pretreatment. The above experiments were also performed with membrane filters. In all cases the radioactivity on the membrane filters was insignificant (not shown in Fig.2 and 3).

When the radioactive DOM solutions were filtered all filter types produced a saturation curve with increasing volumes (Fig.4). The final values are higher than in the immersion experiments, the 100 r.u. value in Fig.4 would be equivalent to a value of 208 r.u. in Figs.2 and 3. The distilled water-DOM solution produced considerably higher radioactivity on the filter than the seawater-DOM solution of the same nominal concentration in the immersion or filtration experiments. The seawater-DOM produced nearly twice the activity on GF/F filters than on GF/C filters. The membrane filter resulted in much higher activity relative to the glass fiber filters in this experiment with distilled water-DOM than in all the other experiments, therefore the data are shown in Fig.4..

The DOM adsorption of different filter types were compared using the saturation values of immersion or filtration experiments (Table 1). The activity of the GF/F filter in each series of experiments was set equal to 100 (cf. maximum activity in Fig.2 and Fig.4). The inorganic filter materials adsorb obviously organic material much stronger than the filters made of organic materials. The two techniques of contacting the filters, immersion and filtration, yielded similar relative adsorption potentials of filter types, except for a significant difference with aluminiumoxide filters. There the immersion produced an adsorption potential that was approximately 40 percent of the activity of GF/F filters and filtration yielded close to double the adsorption potential. Adsorption of radioactivity onto glass fiber filters was observed with freshwater or with seawater DOM (Fig.2 and 3, 4), although both DOM solutions had the same nominal concentration the DOM solution prepared with distilled water always resulted in the higher radioactivity on the filters. The adsorbed radioactivity on inorganic filters could not

be washed off with acetone and chloroform. The contact times in our experiments can be compared with the conditions encountered during the filtration of primary production samples. Our DOM concentration in solution is much higher than under natural conditions, but in many cases the curve near the origin is very steep reaching half of the final concentration after a few seconds (Fig.2, 3) or a few milliliters (Fig.4).

The results clearly indicate the potential of inorganic filter substrate to adsorb DOM. The quantitative analysis of adsorption is made difficult because the adsorption will depend on the polarity of the organic molecule (Traubes Rule, see 1), the concentration and polarity of other potential adsorbates and the polarity ratio of solvent (salinity of water) to adsorbent (filter material). The saturation curves observed in Figs. 2, 3 and 4 might be explained with the saturation of DOM coverage of the filter surface, assuming that DOM will only adsorb in a limited thickness to the filter surface. Johnson and Wangersky (4) found that the adsorption of Latex spheres onto GF/C filters was related to the flow rate of filtration i.e. the contact time. DOM does form spontaneously colloids and particles with time, therefore we tried to exclude a size selective aggregation of radioactive particles by contacting DOM and filter by immersion or filtration and by prewetting the filters before immersion. These pretreatments did not change the pattern of adsorption except in the case of the Anodisc filter where immersion did result in relatively lower labeling. This is probably due to the tube-like geometry of the pores.

The observed adsorption pattern reported above should be of importance not only for ^{14}C -carbon uptake but as well for other measurements involving dissolved or particulate organic matter.

REFERENCES

1. Adamson A.W.. 1976. Physical chemistry of surfaces. J.Wiley and Sons, New York.
2. Goldman J.C., and M.R. Dennett. 1985. Susceptibility of some marine phytoplankton species to cell breakage during filtration and post-filtration rinsing. *Exp. Mar. Biol. Ecol.* 86: 47-58.
3. Hilmer T., and G.C. Bate. 1989. Filter types, filtration and post-filtration treatment in phytoplankton production studies. *J. Plankton Res.* 11: 49-63.
4. Johnson B.D., and P.J. Wangersky. 1985. Seawater filtration: Particle flow and impaction considerations. *Limnol. Oceanogr.* 50: 966-971.
5. Lean D.R.S., and B.K. Burnison. 1979. An evaluation of errors in the ^{14}C method of primary production measurement. *Limnol.. Oceanogr.* 24: 917-928.
6. Lignell, R.. 1992. Problems in filtration fractionation of ^{14}C primary productivity samples. *Limnol.. Oceanogr.* 37: 172-178.

7. Steemann-Nielsen, E. 1952. The use of radioactive carbon (C14) for measuring organic production in the sea. *J. Cons. perm. int. Explor. Mer.* 18: 117-140.
8. Wangersky, P.J., and A.V. Hincks . 1978. Shipboard intercalibration of filters used to measure particulate organic carbon. *Natl. Res. Counc. Can. MASCP, ARL Rep.44*
Atl. Reg. Lab. NRC, Halifax, N.S..

LEGENDS

FIG.1. ^{14}C -carbon uptake measurements in Mexican Pacific waters. Glass fiber (GF/F) filtered samples (ordinate) versus membrane (GN-6) filtered samples (abscissa). Regression: $(\text{GF/F}) = 0.64 + 1.06(\text{GN-6})$, $r^2 = .97$, $n = 85$.

FIG.2. Time course of adsorption of radioactive DOM in seawater onto untreated GF/F filters (A) and pretreated GF/F filters. Pretreatment was with distilled water (B) and with ^{12}C -DOM in seawater (C). Final value of the untreated sample (A) was set to 100%.

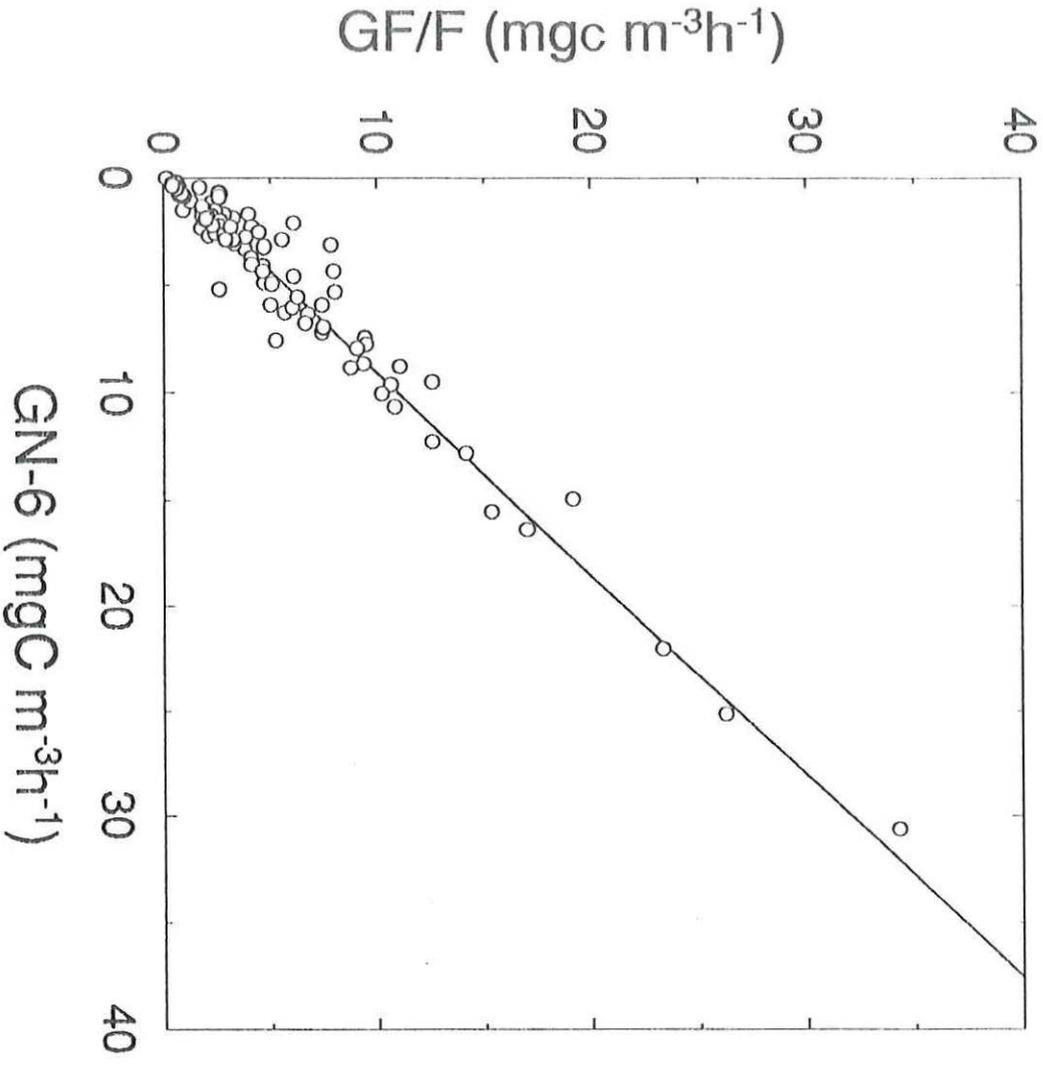
FIG.3. Time course of adsorption of radioactive DOM in distilled water onto GF/F filters pretreated with distilled water (B) and with ^{12}C -DOM in distilled water (C). Data for untreated GF/F filters are not available. The ordinate scale is the same as in Fig.2.

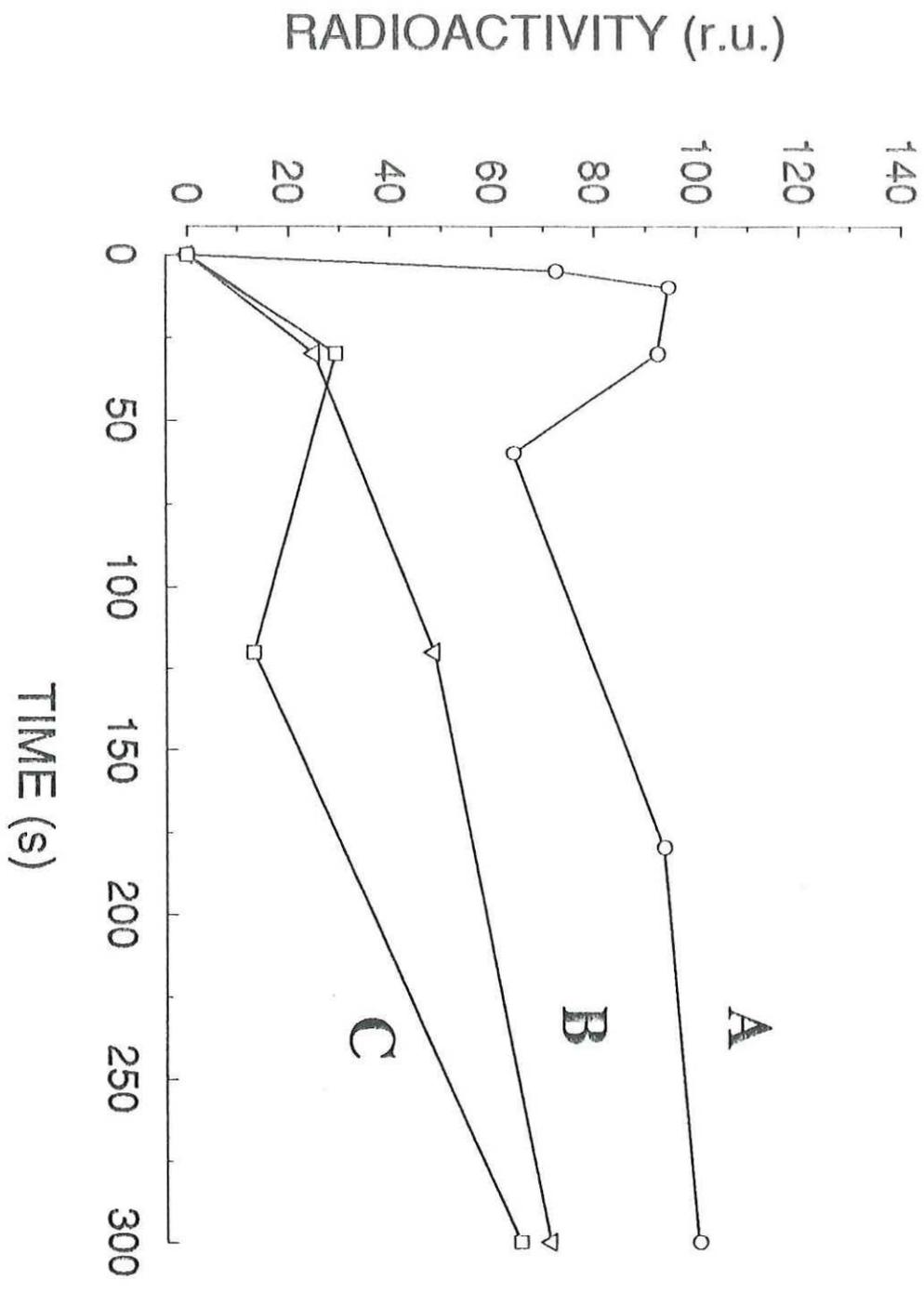
FIG.4. Filter radioactivity versus volume of radioactive DOM solutions that passed through different filter types. A: Distilled water-DOM and GF/F; B: Seawater-DOM and GF/F; C: Seawater-DOM and GF/C; D: Distilled water-DOM and membrane filter. The ordinate scale was adjusted to 100 percent for the final data point of curve B.

TABLES

TABLE 1. Relative adsorption of radioactive DOM onto different filter types (GF/F = 100). The radioactivity of the filters with maximum incubation time or volume filtered was used to calculate these values. Data obtained with dry and pretreated filters are included. The standard deviation (SD) given below can only be used as a rough guide because the data were normalised to the GF/F filters.

	Average	SD	n
Aluminum oxide, Anodisk	112	76	2
Quartz fiber, QM-A	110	24	4
Glass fiber, GF/F	100	0	10
Glass fiber, GF/C	63	19	5
Membrane, GN-6	21	23	10
Polycarbonate	1	2	6





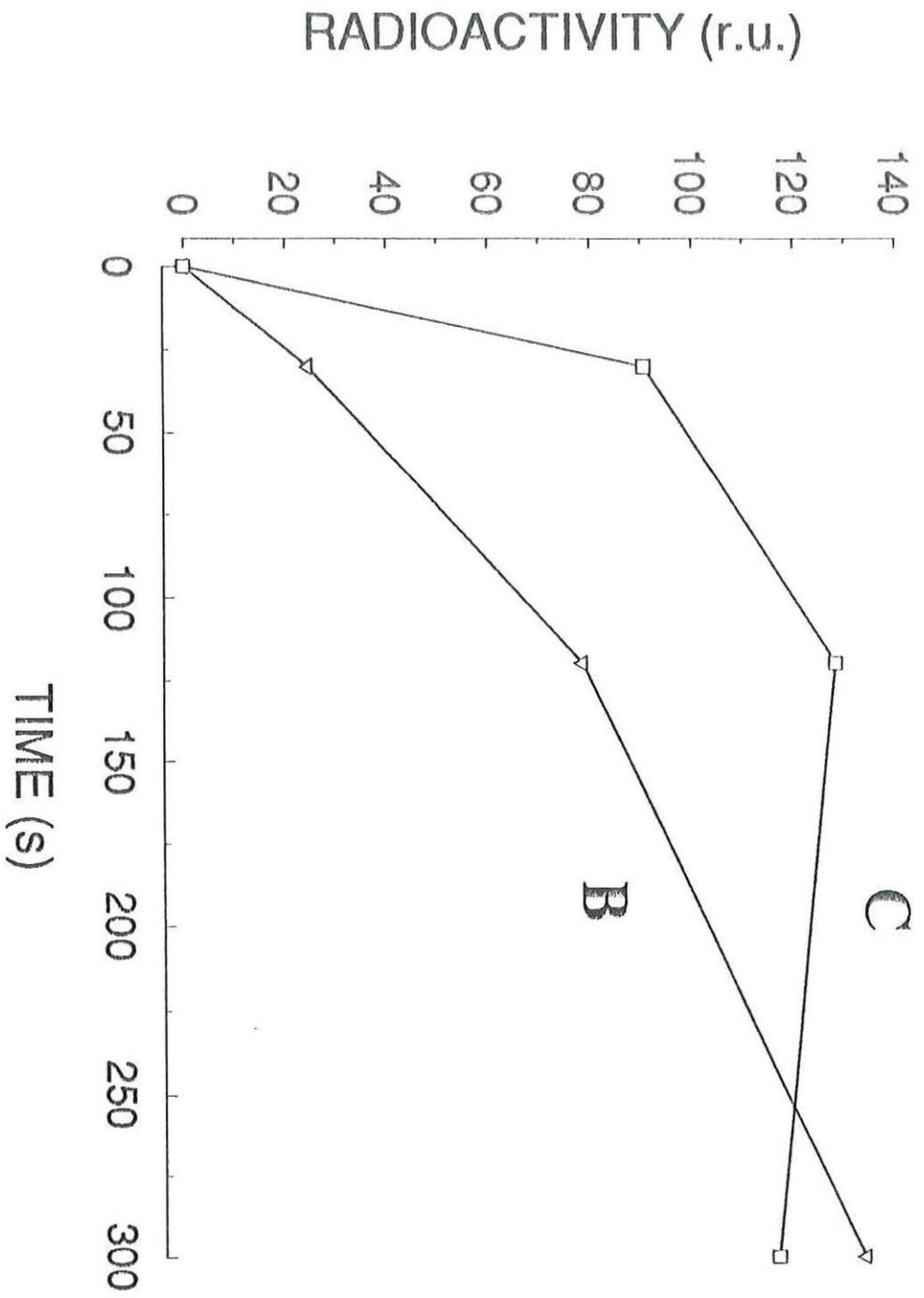


Fig. 3

