



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
LIMNOLOGÍA

**DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES Y FLUJOS
DE DIMETILSULFURO (DMS) EN EL SUR DEL GOLFO DE MÉXICO**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:

JUAN ANTONIO CORRALES PALOMARES

TUTOR

Dra. MARÍA AMPARO MARTÍNEZ ARROYO

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM

COMITÉ TUTORAL:

Dra. MARÍA ADELA MONREAL GÓMEZ,

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

Dra. ANA CAROLINA RUIZ FERNÁNDEZ

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNIDAD ACADÉMICA

MAZATLÁN, UNAM

Dr. ÓSCAR AUGUSTO PERALTA ROSALES

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM

Dra. MARÍA ESTHER MEAVE DEL CASTILLO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, IZTAPALAPA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., ENERO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

A mis padres, Guillermina Palomares López y Juan Corrales Medina que nuevamente me brindaron su apoyo para seguir cumpliendo mis metas académicas, sin importar la situación estuvieron ahí para apoyarme.

A mi hermano, Martin Corrales Palomares, que el tiempo y la madurez nos ha permitido ser mejores personas y sobre todo, mejores hermanos.

A mis amigos, a esas personas que estuvieron a mi lado apoyándome en esta nueva etapa profesional, gracias por su apoyo y por tantas risas junto a ustedes.

María, Harry y Antonio.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme continuar alcanzando mis metas.

Al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por permitirme realizar mis estudios de posgrado y poder continuar con mi formación académica.

A CONACYT por brindarme una beca y así poder desarrollar mis estudios de posgrado.

A mi directora de tesis, la Dra. María Amparo Martínez Arroyo por brindarme la oportunidad, así como su tiempo, dedicación, confianza y apoyo para la realización de esta tesis bajo su dirección.

A la Dra. Telma Castro Romero y el Dr. Oscar Peralta Rosales y al laboratorio de Aerosoles Atmosféricos por brindarme el apoyo y todas las facilidades en equipo y material para la realización de esta tesis.

Un agradecimiento a mi comité evaluador por tomarse el tiempo para la revisión de este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios y sugerencias. Dra. María Amparo Martínez Arroyo, Dra. María Adela Monreal Gómez, Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández, Dr. Oscar Peralta Rosales, Dra. María Esther Meave del Castillo y a la Dra. María de la Luz Espinosa Fuentes que me brindo parte de su tiempo para formar parte de mi comité como asesora externa.

Al M. en C. José Manuel Hernández Solís, por su tiempo y ayuda para el montaje y enseñanza del método de cromatografía de gases, indispensable para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Cesar Flores Coto por permitirme formar parte de las Campañas Oceanográficas "ZOOMEP I" y "ZOOMEP II" a bordo del B/O Justo Sierra, que sin la oportunidad hubiera sido imposible desarrollar mi proyecto de tesis.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
ÍNDICE.....	III
LISTA DE TABLAS.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VI
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
Aerosoles y nubes.....	3
Dimetilsulfuro.....	4
ANTECEDENTES.....	7
Justificación Académica.....	12
HIPÓTESIS.....	12
OBJETIVOS.....	12
Objetivo general.....	12
Objetivos Específicos.....	12
ÁREA DE ESTUDIO.....	13
Sur del Golfo de México.....	13
MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
Trabajo de campo.....	14
Muestreo.....	14
Trabajo de Laboratorio.....	16
Determinación de clorofila <i>a</i>	16
Recuento e identificación de fitoplancton (Utermöhl).....	16
Determinación de DMS.....	18
Flujos de DMS del agua a la atmósfera.....	23
RESULTADOS.....	25
Validación del método.....	25
Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LC).....	25
Precisión.....	25
Incertidumbre.....	25
Resultados Campaña I (Enero 2013-Invierno).....	26

Parámetros ambientales y profundidad de la capa de mezcla	26
Concentraciones de DMS	28
Concentraciones de DMSPd.....	28
Concentración de DMSPp	29
Clorofila <i>a</i>	30
Flujos de DMS en la interfase océano-atmósfera.....	30
Resultados Campaña II (Junio 2014-Verano)	32
Parámetros ambientales y profundidad de la capa de mezcla	32
Concentraciones de DMS	33
Concentración de DMSPd	34
Concentración de DMSPp	35
Clorofila <i>a</i>	35
Flujos de DMS en la interfase océano-atmósfera Campaña II	36
Relación DMS, DMSPd, DMSPp con clorofila <i>a</i> y MLD	37
Distribución de concentraciones y regionalización	40
DISCUSIÓN.....	47
Concentración y distribución vertical DMS, DMSPp, DMSPd y Clorofila <i>a</i>	47
Clorofila <i>a</i>	50
Biota asociada.....	51
Factores Físicos	52
Flujos Agua-Atmósfera	54
Discusión sobre la metodología.....	54
CONCLUSIONES.....	56
REFERENCIAS	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Base de datos tomada del Atlas Oceánico Global (Kettle, 1999)

Tabla 2. Características del Cromatógrafo de gases Agilent Technologies, GC 6890 plus para el análisis de DMS.

Tabla 3. Números de Schmidt para Dimetilsulfuro en Agua de Mar (Saltzman *et al.*, 1993).

Tabla 4. Resultados de los cálculos de los límites de detección (LD), límites de cuantificación, Precisión e Incertidumbres de ambas campañas para la validación del método.

Tabla 5. Parámetros ambientales de las 24 estaciones para la Campaña I (Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Tabla 6. Flujos de dimetilsulfuro (DMS) para la Campaña I (Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Tabla 7. Parámetros ambientales de las 31 estaciones para la Campaña II (Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Tabla 8. Flujos de dimetilsulfuro (DMS) para la Campaña II (Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Tabla 9. Coeficientes de correlación Clorofila a vs Parámetros Campaña I.

Tabla 10. Coeficientes de correlación Clorofila a vs Parámetros Campaña II.

Tabla 11. Coeficientes de correlación Profundidad de Capa de Mezcla vs Parámetros Campaña I.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formación y catabolismo del dimetilsulfoniopropionato (DMSP). Fuente: Duane (2002).

Figura 2. Ubicaciones de las estaciones de muestreo. Las observaciones se realizaron a bordo del B/O Justo Sierra en enero de 2013 (a) y junio de 2014 (b).

Figura 3. Esquema del dispositivo comercial de la micro extracción en fase solida (SPME).

Figura 4. Esquema del proceso de micro extracción en fase solida (SPME) con cromatografía de gases (GC); a) Inmersión directa, b) HS-SPME y c) desorción térmica en GC.

Figura 5. Perfiles verticales de dimetilsulfuro (DMS) a 10, 30 y 60 m de profundidad. (Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 6. Perfiles verticales de DMSPd a 10, 30 y 60 m de profundidad. (Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 7. Perfiles verticales de DMSPp a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 8. Perfiles verticales de clorofila *a* (Chl *a*) tomados a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 9. Perfiles verticales de dimetilsulfuro (DMS) a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 10. Perfiles verticales de DMSPd a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 11. Perfiles verticales de DMSPp a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 12. Perfiles verticales de clorofila *a* (Chl *a*) a 10, 30 y 60 m de profundidad. (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Figura 13. Representación gráfica de las concentraciones por parámetro (Clorofila *a*/ DMS / DMSPd/ DMSPp), profundidad (10, 30 y 60 m) y muestreo [Invierno- 2013 (Puntos a la Izq.) / Verano -2014 (Puntos a la Derecha)].

Figura 14. Regionalización del Golfo de México por parámetro (Clorofila a/ DMS / DMSPd/ DMSPp), profundidad (10, 30 y 60 m) y muestreo [Invierno- 2013 / Verano - 2014].

RESUMEN

Se evaluó el aporte de la región sur de Golfo de México en relación a las concentraciones y flujos del gas dimetilsulfuro (DMS), así como la determinación de concentraciones de su precursor, el dimetilsulfopropionato en su forma disuelta (DMSPd) y particulada (DMSPp) y de clorofila *a*, en la columna de agua en tres niveles de profundidad (10, 30 y 60 m), mediante la utilización de la técnica de Microextracción en Fase Solida (SPME) y determinar su posible relación con los factores ambientales y biológicos durante dos épocas climáticas (lluvias y nortes). Se realizaron dos campañas oceanográficas a bordo del B/O Justo Sierra, "ZOOMEP I" Y "ZOOMEP II", la primera campaña se desarrollo durante el mes de enero de 2013 y la segunda campaña en el mes de junio de 2014, se establecieron 24 y 31 estaciones respectivamente, distribuidas en la región sur del Golfo de México entre los 19°-21° de latitud norte y 93°- 96° de longitud oeste.

Se encontró que el aporte de DMS por parte de la región sur del Golfo de México es importante a las estimaciones globales del DMS, siendo su mayor aporte en el verano (> 1000 nM), debido a la combinación de factores físicos como, fenómenos de surgencia presentes en la zona, cuyo máximo aporte se da en dicha época climática, que se vio reflejada en los factores biológicos del sistema (productividad fitoplanctónica), que favoreció el incremento en la producción del DMSP y del DMS que se libera hacia la atmósfera.

Palabras clave: flujos de dimetilsulfuro, cambio climático, Golfo de México.

INTRODUCCIÓN

Con el transcurso de los años resulta cada vez más evidente que el clima del planeta Tierra está cambiando en dirección a un aumento inevitable de la temperatura media global, gracias a la acumulación de gases en la atmosfera que provocan un incremento del *efecto invernadero*. Hecho que sugiere que la actividad del hombre en el planeta tiene una gran responsabilidad en las consecuencias que ya se pueden observar por el calentamiento global y las probables situaciones catastróficas que se han predicho en el ámbito del cambio climático (IPCC, 2007)

En este contexto cabe incluir la enorme complejidad de las interacciones que controlan el clima de la Tierra y que está afectando a todos los niveles de organización, funcionamiento del medio ambiente y los sistemas biológicos.

En los últimos años la comunidad científica que estudia estos problemas, tienen como principales objetivos el valorar la magnitud y tratar de dar una explicación más acertada acerca de las causas de los cambios que se observan. Así mismo, se destina tiempo para tratar de explicar y/o entender mecanismos que están contribuyendo a acelerar o frenar el cambio climático, y es justo decir que esta labor de estudio abarca prácticamente todas las áreas del conocimiento, yendo desde estudios de respuestas a nivel molecular y fisiológico por parte de los organismos, hasta complejas simulaciones en computadora de modelos matemáticos que engloban a ecosistemas completos.

Por tanto era de esperar que cobren protagonismo los estudios estructurales y de dinámica del ecosistema oceánico, debido a razones que requieren poca justificación; el océano ocupa cerca del 70% de la superficie terrestre y su interacción con la atmosfera será fundamental en la evolución del clima y con ello, las condiciones que van a prevalecer en el planeta. Uno de los papeles principales del océano es el ser un sistema capaz de reducir los efectos del cambio climático, debido a su capacidad para absorber grandes cantidades de CO₂ desde la atmósfera, involucrando para ello procesos físicos y biológicos.

Así como las comunidades fitoplanctónicas son capaces de consumir grandes cantidades de GEI (CO₂), se integra la hipótesis CLAW la cual genera una nueva perspectiva del papel del océano en el cambio climático global, y la parte biológica asociada a este ecosistema, ya que organismos pertenecientes a la comunidad fitoplanctónica son capaces de producir compuestos que están involucrados fuertemente en los ciclos biogeoquímicos globales, en este caso el azufre orgánico en forma de Dimetilsulfopropionato (DMSP), y este a su vez en Dimetilsulfuro (DMS), ligado a la formación de núcleos de condensación de nubes y por tanto a un incremento del albedo terrestre, lo que conllevaría a un descenso de las temperaturas en la superficie.

En ese sentido, los mares mexicanos resultan ser celdas de diversas características dinámicas, físicas, biológicas, químicas, etc., por lo que resulta de gran importancia que la cuantificación y la determinación de los intercambios gaseosos deban realizarse con una precisión tal que sea representativa de cada una de ellas, así como tomar en cuenta su importancia relativa en un sistema regional y de mayor escala.

En este trabajo se estudia uno de los gases más importantes en la interacción océano-atmósfera-biósfera, relacionados con el clima, el dimetilsulfuro, considerado por su posible efecto anti-calentamiento global.

En el presente estudio se cuantifican las concentraciones de este gas en las aguas del Golfo de México y su potencial de transferencia a la atmósfera.

Aerosoles y nubes

Los aerosoles son necesarios para la formación de nubes desde que las moléculas de agua en la atmósfera necesitan un sustrato sólido para condensarse. Para ello deben existir partículas que actúen como núcleos de condensación de nubes. Este requisito de las partículas en el proceso de la formación de nubes fue descubierto por Coulier en 1875, mientras realizaba experimentos dentro de envases de cristal.

Los aerosoles tienen un gran impacto en el balance de radiación global, principalmente de dos maneras (Penner *et al.*, 2006):

-Directa: Los aerosoles interferirán con la radiación solar que ingresa a la tierra, podrán absorber parte de dicha radiación, calentando la tropósfera, o la reflejaran de vuelta al espacio provocando el enfriamiento de la tropósfera.

-Indirecta: Las características físicas y químicas de los aerosoles van a modificar la microfísica de la nube, produciendo cambios en las propiedades ópticas de la nube (albedo) y su tiempo de vida.

Lo anterior depende en gran medida de la concentración, de las características físicas y químicas de los aerosoles que modifican la microfísica de la nube, a saber del tamaño y el número de gotas de nube, y por tanto, afectar el brillo de la nube (Twomey, 1977) y su longevidad (Albrecht, 1989).

El más destacado de estos complejos efectos indirectos, se presenta cuando, las nubes que se forman en presencia de una gran cantidad de aerosoles pequeños presentaran un albedo mayor (Andreae y Rosenfeld, 2008); este efecto se cree está menos asociado en masas de aire con pocos aerosoles, tales como las que se podrían esperar sobre los océanos, lejos de la influencia del continente (Twomey, 1977; Andreae y Rosenfeld, 2008).

Dimetilsulfuro

El dimetilsulfuro (DMS) es el compuesto sulfurado volátil más abundante que es emitido a la atmósfera desde el océano, donde es producido por la microbiota marina (Andreae, 1990; Bates *et al.*, 1992b). La principal fuente de DMS en agua de mar es el dimetilsulfopropionato (DMSP) que es sintetizado por comunidades fitoplanctónicas; el DMSP es liberado al océano mediante la lisis celular del fitoplancton causada por el pastoreo del zooplancton, la senescencia o la infección vírica (Reisch *et al.*, 2011). Su importancia radica en ser la principal fuente de carbono y azufre de las bacterias marinas, y también como precursor del gas climatológicamente activo, DMS (Curson *et al.*, 2011; González *et al.*, 2010). El papel del DMS sobre el clima se da principalmente a través de la formación de núcleos de condensación de nubes, las cuales evitan la entrada de radiación solar a la superficie, teniendo un efecto anti-calentamiento. Por otra parte también plantea su participación en procesos de metanogénesis (van der Maarel *et al.*, 1997)

Aunque la L-metionina es probablemente el punto de partida para la síntesis de DMSP en todos los organismos productores, los pasos biosintéticos subsiguientes difieren entre las algas verdes, las diatomeas y los dinoflagelados y éstos aún no han sido dilucidados por completo (Curson *et al.*, 2011). En los organismos productores, el DMSP ejerce diferentes funciones, siendo la más reconocida su papel como osmoprotector, aunque en algunos microorganismos también se ha descrito que podría actuar como antioxidante, crioprotector o agente disuasorio para los depredadores (Curson *et al.*, 2011; González *et al.*, 2010; Reisch *et al.*, 2011).

La producción de DMSP depende en gran medida de factores ambientales, tales como la duración del día, el crecimiento de los organismos, el espectro y la intensidad de la luz, temperatura, salinidad, disponibilidad de nutrientes, estrés oxidante, y turbulencias a pequeña escala (Stefels y van Leeuwe, 1998; Sunda *et al.*, 2002; Bucciarelli y Sunda, 2003; Stefels *et al.* 2007; Harada *et al.*, 2009; Berdalet *et al.*, 2011; Spielmeier y Pohnert, 2012).

Después de la liberación del DMSP del fitoplancton que lo produce, el DMSP es degradado principalmente por bacterias a través de dos rutas metabólicas. La vía de desmetilación del DMSP que conlleva la producción de metilmercaptopropionato (MMPA) el cual se convierte posteriormente en el compuesto volátil metanotiol (MeSH), mientras que la vía de rotura produce DMS y acrilato o bien 3-hidroxiopropionato (3HP) mediante una reacción catalizada por enzimas denominadas DMSP-liasas.

Es importante agregar que estas bacterias regulan la cantidad de DMS que se libera a la atmósfera, puesto que el DMSP sirve a la bacteria como una fuente de azufre y aunque existen concentraciones más altas de otras formas azufradas como el sulfato (SO_4), preferirán el DMSP al SO_4 debido a que el metabolismo del sulfato conlleva un gasto energético considerable y al estar el plancton bacteriano en un ambiente de pocos nutrientes para desarrollarse, la necesidad de aprovechar las fuentes de energía al máximo es una prioridad, ya que la incorporación del DMSP, requiere sólo la escisión de la molécula (un coste energético menor que la reducción de SO_4 a H_2S) (Carrion, 2014).

El DMS ya formado, a su vez puede ser transformado por bacterias consumidoras de DMS o liberado a la atmosfera, donde puede convertirse en dimetilsulfóxido (DMSO) o aerosoles de sulfato. Como se mencionó anteriormente, éstos pueden actuar como núcleos de condensación de nubes (CCN) lo cual influencia directamente al albedo por nubes y por tanto en el balance global de radiación y subsecuentemente en el clima, así mismo, el DMS también es un quimio-atrayente importante para el zooplancton, crustáceos, aves marinas y mamíferos marinos (Figura 1).

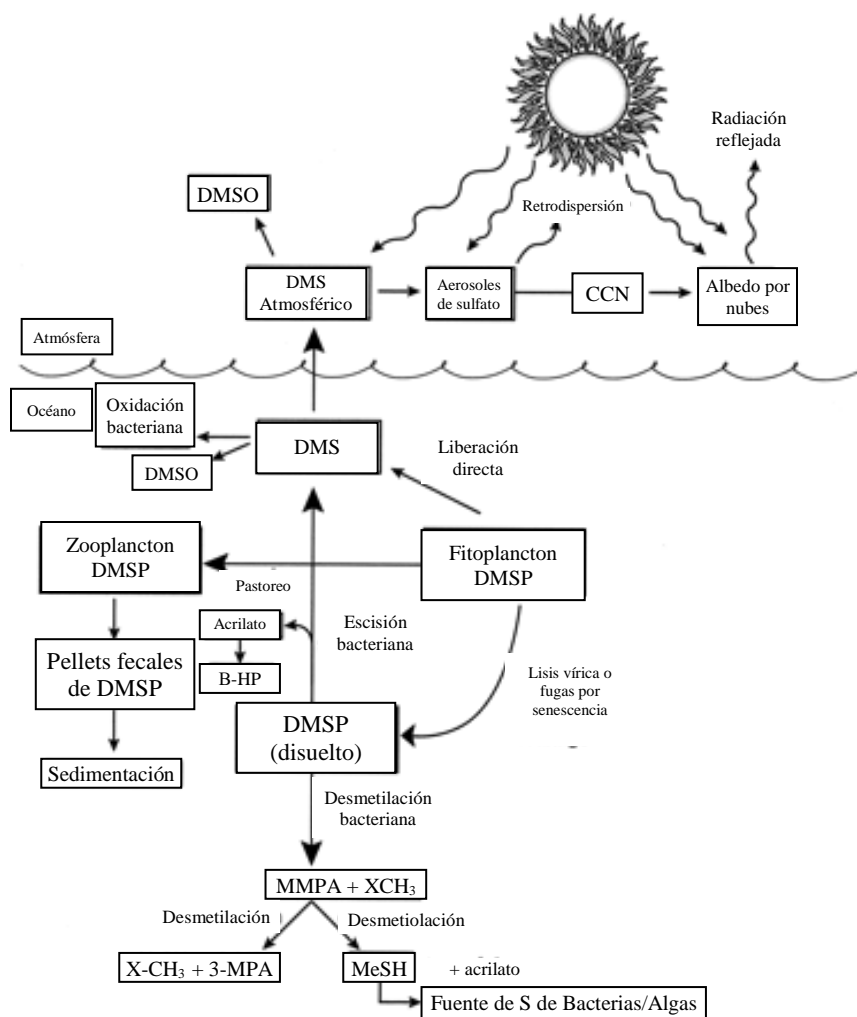


Figura 1. Formación y catabolismo del dimetilsulfoniopropionato (DMSP). Fuente: Duane (2002).

Se estima que el 90% del DMSP disuelto en los océanos es metabolizado por la ruta de la desmetilación y tan solo el 10% es degradado por la ruta de rotura que conlleva a la producción de DMS (Reisch *et al.*, 2011).

A pesar de que se considera que las bacterias marinas son las degradadoras primarias del DMSP, también se han descrito algunas especies de fitoplancton marino que tienen la capacidad de degradar el DMSP y formar DMS como p.ej. *Emiliana huxleyi*, *Symbiodinium microadriaticum* y *Gephyrocapsa oceánica* (Curson *et al.*, 2011; Reisch *et al.*, 2011).

La transformación del DMSP a DMS es afectada por muchos factores, incluyendo la actividad de la DMSP-liasa, pH, la microbiota presente y la concentración inicial de DMSP en el fitoplancton.

ANTECEDENTES

Durante las últimas décadas, se realizaron numerosos estudios sobre el gas de origen marino, DMS, por parte de varias disciplinas, incluyendo aspectos como la regulación biológica, oxidación atmosférica, intercambio agua-aire y la retroalimentación climática. Lo que inicialmente impulsó a estos estudios interdisciplinarios era la idea de que la Tierra es una entidad autorregulada, donde los constituyentes vivientes ayudan a mantener las condiciones favorables para la vida en el planeta a través de ciclos de retroalimentación en la biogeoquímica y el clima del mismo (Lovelock y Margulis, 1974).

El intercambio gaseoso entre el mar y la atmósfera ha tenido un importante papel en los ciclos biogeoquímicos y el clima. La transferencia entre el agua y el aire del dimetilsulfuro producido biológicamente ha sido de particular interés, debido a que el gas es un precursor de aerosoles de sulfato que afectan la química atmosférica y el balance radiativo de la Tierra (Yang, 2010).

La primera hipótesis acerca de un *circuito* de retroalimentación involucrando al DMS fue propuesta por Charlson *et al.* (1987) acuñándola con el nombre de hipótesis 'CLAW'. Esta hipótesis propone que las emisiones oceánicas de DMS a la atmosfera

constituyen un *buffer* climático, a través de la regulación de la cantidad de radiación solar que llega a la superficie de la tierra. El DMS es formado en la superficie del océano como un producto de procesos de la red trófica y la ecofisiología del plancton (Simó, 2002; Stefels *et al.*, 2007). Siendo un compuesto volátil, el DMS será emitido del océano a la atmósfera donde será oxidado, principalmente por radicales OH, para formar H₂SO₄ y SO₄ (nss) que puedan nuclear en partículas para actuar como núcleos de condensación de nubes (Andreae y Rosenfeld, 2008).

La hipótesis se refiere al calentamiento climático como precursor para un incremento en la productividad primaria marina, de manera que altas concentraciones de DMS, más aerosoles sulfatados y más núcleos de condensación de nubes en la atmósfera conllevarían a la ocurrencia de nubes más brillantes y persistentes, las cuales serán capaces de reflejar así una mayor cantidad de radiación y devolverla al espacio, induciendo un enfriamiento y menor radiación solar, teniendo como consecuencia la reducción de la producción biológica y completando el *círculo* de retroalimentación negativa (Falkowsky *et al.*, 1992).

Comprobar esta teoría, sin embargo, ha probado ser extremadamente complicado puesto que ha requerido una correcta cuantificación de la producción biológica de DMS y la cantidad de gas que es ventilado hacia la atmósfera, así como entender las complejas reacciones químicas de las especies azufradas en la atmósfera y las modificaciones a las nubes debido a los aerosoles sulfatados en una escala de tiempo más larga.

La naturaleza y escala que alcanzó la hipótesis CLAW ha estimulado nuevas investigaciones en amplios campos de estudio, aparentemente distantes a la ecofisiología del plancton, el intercambio de gases y las interacciones aerosoles-nubes. Aunque algunos aspectos clave de la hipótesis encontraron un fuerte soporte a través de evidencias por el acoplamiento entre blooms fitoplanctónicos, microfísica de nubes y óptica (Meskhidze *et al.*, 2007; Krüger y Graßl, 2011) y evidencia global de la sensibilidad de la producción de DMS a la intensidad de luz bajo el agua (Vallina and Simó 2007a; Lana *et al.*, 2011b), la

existencia y significancia del circuito de retroalimentación propuesto como un buffer climático es aún incierto (Lvesseur, 2011).

Los estudios de Kiene y Service (1991), dieron paso a las primeras estimaciones del DMSP que es transformado a DMS en la superficie del océano, estimando tasas de < 0.1~10 nM por día.

A nivel biológico, Sunda *et al.* (2002) realizaron un estudio en el que determinaron que el fitoplancton, incluyendo dinoflagelados y cocolitofóridos, contienen los mayores niveles de DMSP intracelular, con concentraciones que exceden los 100 nM por célula.

En años posteriores Stefels (2000) y Raina *et al.* (2013) ampliaron estudios fitoplanctónicos como los anteriores, llegando inclusive a detectar especies específicas de diversos grupos que son capaces de sintetizar el DMSP en cantidades mayores como las diatomeas *Melosira nummuloides*, *Thalassiosira pseudonana* *Fragilariopsis cylindrus*; dinoflagelados como *Symbiodinium* sp. ó *Cryptocodinium cohnii*; y cocolitofóridos como *Emiliana huxleyi* y *Phaeocystis* sp., macroalgas marinas como *Ulva intestinalis* *Polysiphonia* sp., algunas angiospermas que habitan en la costa como *Spartina* sp. O, *Wollastonia biflora* y algunos corales como *Acropora millepora* y *Acropora tenuis*. Así mismo varios sulfuros volátiles (p. ej. metilmercaptano (CH₃SH) y dimetilsulfuro (CH₃)₂S), a excepción del sulfuro de hidrógeno, así como varias cetonas, ésteres y aldehídos, son producidos por *Pseudomonas*.

Posteriormente se lograron generar estimaciones globales del intercambio agua-atmosfera de DMS, con rangos que van desde 15 a 33 Tg S/año (teragramos de azufre/año), realizado por Kettle-Andreae (2000) y Simó-Dachs (2002). Para el año 2009 una revisión hecha por Elliott sugiere un flujo anual de 17~19 Tg S, con variaciones derivadas principalmente de la incertidumbre en la velocidad de transferencia, parámetro que está en función de la velocidad del viento.

Mediante el uso de un modelo de circulación general totalmente acoplado al océano-atmósfera (HAMOCC5), se logró simular una producción total global de 351 Tg

(S) /año. La pérdida de DMS en el océano proviene principalmente del consumo vía bacteriana (294 Tg (S) año⁻¹). Resultando en un flujo a la atmósfera de (26 Tg (S) año⁻¹), que aportaría el 8% y por un proceso de foto-oxidación, se eliminaría el 9% del DMS total restante (31 Tg (S) año⁻¹). Se realizaron este tipo de simulaciones debido a que las tasas de eliminación de DMS no están bien definidas a través de mediciones in situ a nivel global, sin embargo, resultados similares fueron encontrados para el Pacífico Oriental Tropical, donde las mediciones muestran una tasa de extracción de 3 a 430 veces más rápido del DMS por el consumo biológico que por el flujo de DMS hacia la atmósfera (Kiene y Bates , 1990) y para el Noreste del Pacífico donde el consumo biológico representó el 67 % del consumo total de DMS y el flujo de DMS representaba sólo una pequeña fracción (1%) de la pérdida del mismo (Bates *et al.*, 1994) .

Para el año 2011, Lana *et al.*, determinaron nuevamente un balance global de emisiones, en el que concluyeron que enormes cantidades de este gas son desprendidas a la atmósfera representando una contribución importante al ciclo del azufre, estimando el flujo global de DMS de los océanos hacia la atmósfera entre 17 y 34 Tg S/año.

Si bien se han realizado estimaciones de la concentración de DMS a nivel global, la mayoría de ellas se han estimado en aguas tropicales y polares; algunos de estos estudios son los realizados por Barnard *et al.* (1982) en los que determinaron las concentraciones de DMS en un trayecto que va desde Hamburgo hasta Montevideo, Uruguay, obteniendo valores de entre 17.7 y 743 nM, donde las concentraciones más elevadas corresponden a zonas de alta productividad fitoplanctónica y las menores concentraciones registradas en océano profundo.

Hacia el año 2000, Kettle *et al.*, generan una base de datos global en la que se encuentran con una media típicamente baja de concentraciones de DMS y DMSP en el rango de nM en océano abierto (Tabla 1). En contraste el análisis del Arrecife Kelso, en la Gran Barrera de Arrecife de Australia, indicaron que los corales y su mucus contienen altas concentraciones de ambos compuestos, encontrando valores de 25,443 nM para DMS y en el mucus de 18,665 nM de DMS y 54,381 nM DMSP. En principio estas mediciones son

hasta ahora las concentraciones más altas reportadas en los ecosistemas marinos y sugiere que los arrecifes de coral son potenciales “hot spots” para la producción de DMS.

Tabla 1. Base de datos tomada del Atlas Oceánico Global (Kettle, 1999)

Parámetro	Media	Mínimo	Máximo
DMS(nM)	5.52	0.04	315.69
DMSPd(nM)	16.91	0.13	198.5
DMSPp(nM)	43.61	1.04	325.32
Clorofila a(µg/L)	1.092	0.016	29.136
Velocidad del Viento (m/s)	7.94	0.09	29
Temperatura (°C)	17.30	-4.44	32.15

Bailey *et al.* (2008), determinaron la producción de DMS en el Mar de los Sargazos estimando valores de entre 0.73 nMd⁻¹ y de 0.90 nMd⁻¹

Zindler *et al.*, (2013) determinaron las concentraciones de DMS, DMSP (DMSPd y DMSPp) en el oeste del Océano Pacífico tropical, determinando concentraciones de DMS de 0.9 nM, DMSPd de 1.6 nM y de DMSPp de 2 nM. Otros trabajos de este tipo han sido realizados por Yang *et al.* (2007; 2009; 2011), Bell *et al.* (2006), Malin-Kirst (1997), Aranami-Tsunogai (2004b), Anderson *et al.* (2001), Aumont *et al.* (2002), van Duyl *et al.* (1998), Trevena y Jones (2012).

En lo que respecta a México se tiene información para la zona del Pacífico Mexicano en las regiones frente a Manzanillo (Bates y Quinn, 1997) con concentraciones en el aire de 11 ng/m³ de DMS y en la región de la alberca caliente frente a las costas de Guerrero y Michoacán (Martínez-Arroyo, 2005).

En el norte del Golfo de México, lo único reportado sobre este tema es lo realizado por Kiene y Linn (1999), reportando concentraciones de DMSPp entre 4 y 23.9 nM, de DMSPd de 0.2 a 10 nM y de DMS entre 0.2 y 5.1 nM. Malmstrom *et al.* (2004) reportaron concentraciones de DMSPd de entre 1.3 a 5.5 nM en el Caribe (Saltzman y Cooper, 1988).

Justificación Académica

Debido a que las emisiones de DMS en aguas tropicales son una fuente significativa de azufre en la atmósfera, representando una contribución muy importante al azufre troposférico, se planteó realizar este estudio en el sur del Golfo de México, para determinar las concentraciones de DMS y DMSP y relacionarlas con factores abióticos, así como con la distribución de clorofila *a*, pues se ha visto que la producción de DMS está asociada de manera directa a la producción primaria (fitoplancton).

Es por ello que se pretende dar una visión general de la distribución de este gas en la región, así como evaluar sus emisiones hacia la atmósfera.

HIPÓTESIS

Al ser las aguas tropicales una fuente significativa de azufre (DMS) a la atmósfera, representando una contribución muy importante al azufre troposférico, se espera que las aguas del sur del Golfo de México, sean un aporte importante al ciclo del azufre mediante la emisión de DMS y su relación directa con la producción primaria fitoplanctónica.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Determinar la concentración y distribución vertical del gas con efecto climático DMS en la columna de agua y su relación con la dinámica oceánica en la región sur del Golfo de México.

Objetivos Específicos

- Determinar las concentraciones de DMS, DMSP particulado (DMSPp) y disuelto (DMSPd), en tres profundidades o niveles de la columna de agua (10, 30 y 60 m).
- Determinar las concentraciones de clorofila *a* y su distribución vertical en la columna de agua.

- Analizar la relación existente entre las concentraciones de DMS y DMSP con los factores abióticos (temperatura, salinidad, velocidad del viento y capa de mezcla) a través de la columna de agua (10, 30 y 60 m de profundidad).
- Determinar el flujo de DMS en la interfase agua-atmósfera en el área de estudio
- Determinar la relación entre los parámetros ambientales y biológicos con la concentración del DMS.

ÁREA DE ESTUDIO

Sur del Golfo de México.

El Golfo de México es un sistema que por sus dimensiones y características de cuenca semi cerrada, es el gran mar interior del Atlántico Tropical comparándose con el Mar Mediterráneo. Pocas zonas del planeta pueden ofrecer la gran diversidad de ambientes costeros templados, subtropicales y tropicales que este presenta. A lo largo de 4000 km de litoral, entre las penínsulas de Florida y de Yucatán, cuenta con 1.6 millones de km² de superficie y un volumen aproximado de 2.3 millones de km³ (Secretaría de Marina, 2002), en donde ocurren una serie de procesos químicos y biológicos que hacen del Golfo de México un sistema con gran intercambio de materia y energía en la interfase océano-atmósfera.

El área de estudio se encuentra entre los 19°-21° de latitud norte y 93°- 96° de longitud oeste (Figura 2a-2b).

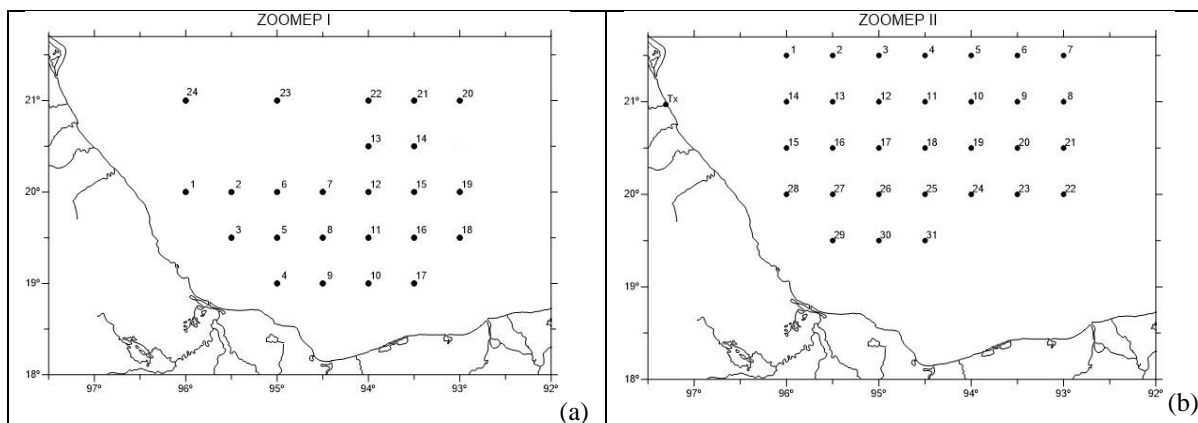


Figura 2. Ubicaciones de las estaciones de muestreo en el sur del Golfo de México. Las observaciones se realizaron a bordo del B/O Justo Sierra en enero de 2013 (a) y junio de 2014 (b).

MATERIALES Y MÉTODOS

Trabajo de campo

Muestreo

Se realizaron dos campañas oceanográficas a bordo del B/O Justo Sierra, la primera campaña en enero del 2013 y la segunda en junio de 2014, estableciéndose 24 y 31 estaciones de muestreo respectivamente, distribuidas en la zona oceánica del Sur del Golfo de México.

Las muestras de agua de mar para la determinación de DMS, DMSP y clorofila *a*, fueron recolectadas a diferentes profundidades (10, 30 y 60 m) con botellas Niskin, utilizando el sistema de roseta-CTD. Los parámetros ambientales de la columna de agua, temperatura, salinidad, y densidad se tomaron con un CTD SBE-6800.

Durante ambas campañas se monitoreó la velocidad y dirección del viento, así como la temperatura ambiental, a través de una estación meteorológica ubicada en el barco.

La preparación de las muestras se realizó siguiendo el protocolo propuesto por Niki *et al.* (2004) y Stefels (2009), como se describe a continuación:

a) Tratamiento I, DMSPp (intracelular)

De cada sitio de muestreo se filtraron 500 mL de agua de mar por cada profundidad utilizando un filtro de fibra de vidrio Whatman GF/F: 0.7 μm y un sistema de filtración por gravedad Millipore. Los filtros se colocaron en viales de 20 mL tipo “headspace” a los cuales se les adicionaron 10 mL de agua destilada y una perla de NaOH para romper la pared y la membrana celular e hidratar el precursor de DMS, correspondiente al DMSPp

b) Tratamiento II, DMSPd (extracelular)

Para el tratamiento II, 10 mL del agua filtrada obtenida en el tratamiento I se colocaron en un vial de 20 mL “headspace” y se adicionó una perla de NaOH, hidratando el DMSP que se encontraba disuelto, el cual había sido liberado al medio a través de diferentes procesos por el plancton.

c) Tratamiento III, DMS libre

Para el tratamiento III, 10 mL de agua sin filtrar se colocaron un vial de 20 mL “headspace”. Las muestras se mantuvieron en la oscuridad a temperatura de 4 °C hasta su análisis en el laboratorio, como recomiendan Rusell y Howard (1996). El NaOH provoca la hidrólisis alcalina del DMSP formando DMS + acrilato, permitiendo conservar la muestra, y de esta forma el DMSP va a ser analizado como DMS. El uso de perlas o pellets de NaOH retrasa el escape del gas (DMS) lo cual hubiese ocurrido, si se hubiese usado una solución líquida de NaOH (Stefels, 2009).

Todos los viales se sellaron inmediatamente con septas de silicona revestidas de teflón y las cápsulas de aluminio, fueron forrados con papel aluminio y les fue colocada su respectiva rotulación.

Submuestras para la determinación de clorofila *a*

De cada sitio de muestreo se filtraron 2 L de agua de mar por cada profundidad (10, 30 y 60 m) utilizando un filtro de fibra de vidrio de Whatman GF/C: 1.2 µm y un sistema de filtrado Millipore conectado a una bomba de vacío. Posteriormente cada filtro se colocó en tubos de plástico para centrifuga (forrados con papel aluminio), los cuales fueron rotulados y refrigerados a temperatura de 4 °C.

Ya con las células en los filtros fue necesario extraer el pigmento de las células y la forma más común de extraer el pigmento es usando un disolvente orgánico, en este caso el más común es la acetona al 90%, que se ha demostrado ser eficiente para la extracción sin alterar el pigmento (Mantoura y Llewellyn, 1983). Posteriormente se realizó una sonicación para la ruptura de los cloroplastos que permitieran la liberación del pigmento, y finalmente se realizó una centrifugación para eliminar todas las partículas sobrantes (células, filtro, etc.) de manera que queda separado el pigmento en la acetona, este extracto ya pudo ser analizado mediante el uso de un fluorómetro.

Trabajo de Laboratorio

Determinación de clorofila *a*

De las muestras obtenidas de agua de mar (filtros) a diferentes profundidades (10, 30 y 60 m) las muestras de clorofila *a* se evaluaron de acuerdo al método propuesto por Jeffrey y Humphrey (1975).

La ecuación general para la cuantificación de Clorofila *a* es:

$$Chl a \left(\frac{\mu g}{L} \right) = \frac{[11.85 * (A_{664} - A_{750}) - 1.54 (A_{647} - A_{750}) - 0.08 * (A_{630} - A_{750})] * v}{V}$$

dónde:

A_{630} , A_{647} , A_{664} , A_{750} = Densidad óptica medida en nm, en una celda de paso óptico de 1 cm

v= volumen en mL del extracto

V= volumen de agua filtrada en L

Recuento e identificación de fitoplancton (Utermöhl)

Se usó un método estandarizado para la identificación y recuento de las especies de fitoplancton presentes en las muestras de agua. La elaboración del procedimiento se basó en la técnica descrita por Utermöhl (Hasle, 1978), donde se usó un microscopio invertido con cámara digital, cámara de sedimentación de 100 mL, una bitácora para recuento celular y literatura taxonómica.

El método consiste en lo siguiente:

Sedimentación o concentración de la muestra

Someter las muestras, cubetas de sedimentación y equipos a usar a un periodo de aclimatación a temperatura ambiente (en general de 12 horas pero puede variar según las diferencias de temperatura y el volumen de la muestra). De este modo se limitan las

corrientes de convección y se favorece la distribución al azar del fitoplancton sedimentado en la muestra.

Homogeneización de la muestra

Durante el tiempo de almacenaje, las partículas sedimentan en la botella y se forman agregados entre algas pequeñas y otras algas o colonias más grandes o con detritus. La homogeneización de la muestra supone la resuspensión y separación de las partículas. Esto se hizo manualmente.

Para estandarizar en lo posible la homogeneización manual se recomienda que la manipulación la realice una sola persona, combinando giros horizontales y verticales de la botella durante 1 a 3 minutos.

Preparación de Submuestras

- Se llenó la cámara de sedimentación de 100 mL con la muestra hasta el tope (formación del menisco). El volumen de muestra depende de la densidad de fitoplancton, no obstante la cámara se ha de llenar en su totalidad.
- Se tapó la cámara con una pieza circular de cristal, evitando así la formación de burbujas de aire.
- Se mantuvo a las cámaras de sedimentación durante 3 días en un lugar sin luz solar directa, a temperatura ambiente constante, y evitando en lo posible las vibraciones. Durante este proceso la muestra se situó sobre una superficie bien nivelada, de modo que la sedimentación se produjera de forma homogénea sobre toda la placa.
- Las cámaras de sedimentación se limpiaron entre usos, con agua y detergente o con etanol (90%), alcohol desnaturalizado comercial, isopropanol o acetona, y finalmente con agua destilada, cuidando especialmente la limpieza del fondo de la cámara.

Proceso de recuento

El análisis cuantitativo del fitoplancton consistió en realizar un inventario de los taxa y un recuento de los individuos presentes de cada taxón. La estrategia para el recuento dependió de los objetivos a conseguir, y especialmente del nivel taxonómico (especie, género,...). Se realizó una visualización previa de la muestra, antes de iniciar el recuento, con la finalidad de confeccionar una lista de los taxa presentes en la muestra, y tener una visión general de la densidad de algas.

Identificación

La identificación de los taxones se realizó mediante el apoyo literatura taxonómica especializada. El trabajo de identificación y recuento fue realizado con ayuda de personal especializado (con entrenamiento de varios años).

Determinación de DMS

El DMS y DMSP se determinaron mediante la técnica de Microextracción en Fase Sólida tipo headspace (HS-SPME) acoplada a un cromatógrafo de gases (GC) (Tabla 2). Este método ha sido desarrollado, optimizado y aplicado para la investigación de compuestos de azufre volátiles, incluyendo DMS (Haberhauer-Troyer *et al.*, 1999; Mestres *et al.*, 1998; Niki *et al.*, 2004; Yassaa *et al.*, 2006; Kudlejova, 2007). La técnica HS-SPME para la determinación del DMS fue de acuerdo a Yassaa *et al.* (2006).

Microextracción en Fase Sólida (SPME)

La SPME se basa en la extracción de los analitos de la matriz de la muestra mediante una fibra de sílice fundida recubierta de un sorbente, en la mayoría de los casos polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico. El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla en una jeringa. De esta forma, se facilita su manipulación y al mismo tiempo se protege la fibra cuando no se utiliza, ya que ésta permanece dentro de la aguja de la jeringa (Figura 3).

Esta técnica presenta una serie de ventajas ya que es muy simple, presenta un bajo costo, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y generalmente no precisa del uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la preconcentración. Además, se puede aplicar a la determinación de compuestos de diferente volatilidad (Niki *et al.*, 2004; Yassaa *et al.* 2006). Como inconveniente se puede mencionar que debido a la limitada capacidad de algunas fibras (la cantidad de recubrimiento es muy pequeña) concentraciones muy bajas de ciertos compuestos no pueden ser detectadas.

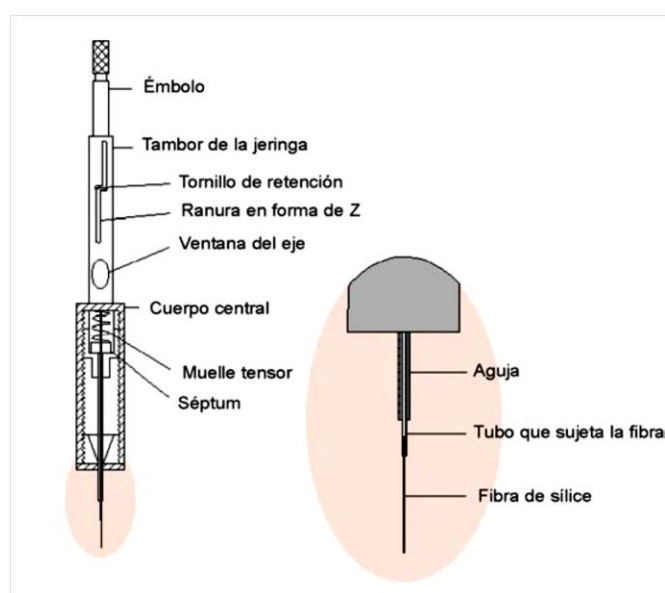


Figura 3. Esquema del dispositivo comercial de micro extracción en fase solida (SPME).

El principio en el que se basa la SPME generalmente es la partición de los analitos entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de fibra. Así, el transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra comienza, cuando la fibra entra en contacto con la muestra y la extracción se considera completa, cuando la concentración del analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la muestra y la fibra.

Existen básicamente dos modos de extracción posibles en SPME, introduciendo la fibra directamente en la muestra o por headspace, siendo utilizado este último método para la realización de este trabajo.

En el proceso de SPME se pueden diferenciar principalmente dos etapas. Una primera etapa de extracción, en la que la fibra recubierta del adsorbente se pone en contacto con la muestra durante un tiempo y temperatura determinadas, de manera que se produce una migración de los analitos desde la solución a la fibra hasta que se alcanza la situación de equilibrio.

Después de esta primera etapa, se realiza la desorción de los analitos retenidos por la fibra; ésta se realiza térmicamente o bien por adición de un solvente orgánico, dependiendo de la técnica analítica que se utilizará. Así, si la SPME se acopla a Cromatografía de Gases, la desorción se realiza térmicamente (Figura 4).

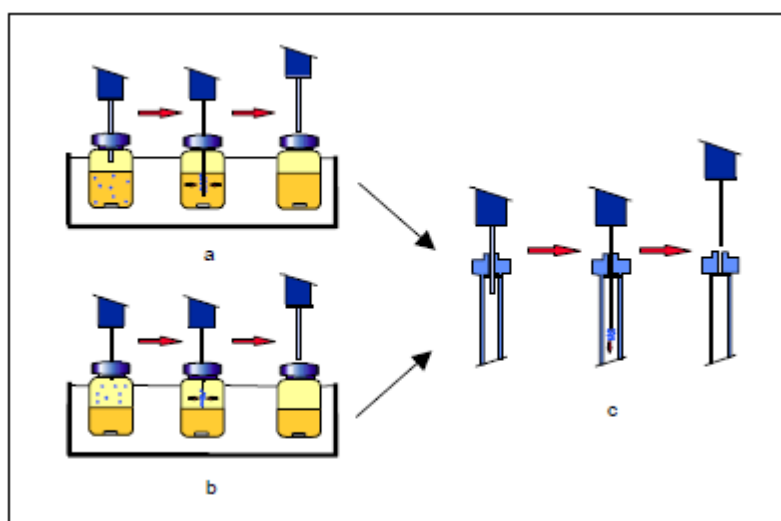


Figura 4. Esquema del proceso de micro extracción en fase solida (SPME) con cromatografía de gases (GC); a) Inmersión directa, b) HS-SPME y c) desorción térmica en GC.

Para este proyecto de investigación se utilizó la HS-SPME acoplada a GC y se utilizaron fibras de polidimetilsiloxano/divinilbenceno (PDMS-DVB) de 65 μm . Las fibras se acondicionaron considerando las instrucciones provistas por el fabricante: 30 min a 250 $^{\circ}\text{C}$, después las muestras para DMS y DMSP fueron atemperadas durante 20 minutos a temperatura ambiente, y posteriormente se realizó la extracción de la muestra durante 30 minutos a 50 $^{\circ}\text{C}$ para permitir la partición de DMS entre la fase acuosa y el headspace. Los compuestos fueron extraídos y concentrados en la fibra e introducidos directamente en la columna del cromatógrafo por desorción térmica en el puerto de inyección del mismo.

Tabla 2. Características del Cromatógrafo de gases Agilent Technologies, GC 6890 plus para el análisis de DMS.

Cromatógrafo de gases Agilent Technologies, GC 6890 plus	
Detector	FPD (Flame Photometric Detector) Temperatura: 250 °C Flujo de H ₂ , 50 mL min ⁻¹ Flujo de aire, 70 mL min ⁻¹ Flujo de makeup (N ₂), 60 mL min ⁻¹
Inyector	EPC Purged Packed Inlet Temperatura: 250°C
Gas acarreador	Nitrógeno
Columna	HP-PLOT/Q (Agilent 19095P-Q03) 15 m x 530 µm x 40 µm Flujo: flujo constante, 1.4 mL min ⁻¹ ; Presión, 0.97 psi; Velocidad promedio, 15 cm s ⁻¹
Horno	Programa de temperatura del horno Inicial: 50°C /3 min. Incremento de 25°C x min., hasta 250°C
Tiempo Total de Corrida	12 min.

El método por micro extracción en fase sólida y cromatografía de gases ha sido utilizado como un método viable para la determinación de dimetilsulfuro, por ejemplo por Takushi *et al.*, (2004) y Yassa *et al.* (2006).

Validación del método.

Existen distintas formas de definir los límites de detección de un método de acuerdo a criterios estadísticos o basados en el cociente entre la magnitud de la señal de la medida y el ruido de fondo producido por el instrumento o por el blanco analítico.

Seleccionando las variables óptimas para la extracción por SPME y el análisis cromatográfico, se realizó la validación del método, el cual consistió en la determinación de la curva de calibración, el Límite de Detección (LD), el Límite de Cuantificación (LQ), Precisión (%) e Incertidumbre.

Con la dilución de menor concentración y para cada fibra, se realizó el cálculo del LD por medio de la Ecuación 1. Esta disolución se analizó por CG, y mediante las ecuaciones de la recta obtenidas por las curvas de calibración se determinó su concentración como se observa enseguida (Duffau *et al.*, 2010)

$$LD = 2 t(0.05; \infty) \times S_o \dots \dots \dots \text{(Ecuación 1)}$$

Dónde:

t= T de student ($\alpha=0.05; \infty$)

S_o = Desviación estándar

Obtenido el LD, se calculó el LQ el cual se determinó con la Ecuación 2.

$$LQ = 10 \times S_o \dots \dots \dots \text{(Ecuación 2)}$$

Los valores del límite de detección y el límite de cuantificación se expresan en unidades de concentración.

Incertidumbres y Precisión

El cálculo de las incertidumbres de los análisis realizados en ambas campañas se realizó mediante el método propuesto por (EWG, 1995), y presente en el artículo de Morales-Ramírez *et al.* (2012).

Para obtener la precisión del método se utilizó el coeficiente de variación (CV) propuesto por Duffau *et al.* (2010), que consistió en el cálculo de las dispersiones entre varias determinaciones de los mismos elementos efectuados sobre las mismas muestras (curva de calibración), y se obtiene por el cociente entre la desviación estándar de las mediciones y su valor medio, expresándose en porcentaje (coeficiente de Variación, CV).

Este último se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$CV(\%) = \frac{S_{n-1}}{\bar{X}_n} * 100$$

Donde:

S_{n-1} = Desviación estándar

\bar{X}_n = Media de las concentraciones.

Finalmente, se considera que una estimación con un coeficiente de variación:

- Hasta del 7%, es precisa;
- Entre el 8 y el 14% significa que existe una precisión aceptable;
- Entre el 15% y 20% precisión regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución
- Mayor del 20% indica que la estimación es poco precisa y por lo tanto se recomienda utilizarla sólo con fines descriptivos.

Flujos de DMS del agua a la atmósfera

Los flujos de DMS (F_{DMS}) desde la superficie del mar hacia el aire fueron estimados a partir del modelo de intercambio de gases de Liss y Slater (1974).

$$F_{DMS} = K_w (C_w - C_a/H)$$

donde, K_w es la velocidad de transferencia, C_w y C_a son las concentraciones de DMS en la superficie del agua de mar y del aire, respectivamente. Los niveles de DMS atmosférico tiene órdenes de magnitud típicamente más bajos que los existentes en la superficie del océano, y tienden a considerarse con valores de cero para la realización de estos cálculos, H es el valor adimensional de la constante de la Ley de Henry y K_w o k_{600} fue calculada usando la parametrización de Nightingale *et al.* (2000):

$$K_w = 0.222u^2 + 0.333u$$

donde, u es la velocidad del viento (WS) a 10 m por encima del nivel del mar, observado durante el muestreo. Las relaciones son ajustadas para DMS al multiplicar K_w por el siguiente factor de corrección:

$$(600/Sc(T))^{0.5}$$

donde, $Sc(T)$ es el número de Schmidt para DMS para una temperatura del agua de mar, T , obtenida durante el muestreo. $Sc(T)$, está descrito por la siguiente ecuación (Saltzman *et al.*, 1993):

Los números de Schmidt resultantes se generan a partir de los datos de temperatura presentes en la tabla 3 para un rango de temperaturas de 5 a 30 °C. Mediante un ajuste polinomial de tercer orden por mínimos cuadrados obteniendo como resultado la siguiente ecuación:

$$Sc(T) = 2674 - 147.125T + 3.726T^2 - 0.038T^3$$

Tabla 3. Números de Schmidt para Dimetilsulfuro en Agua de Mar (Saltzman *et al.*, 1993).

Temperatura (°C)	Numero de Schmidt, Sc (v/D)
5	2027
10	1537
15	1173
20	920
25	720
30	577

Validación del método

Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LC)

Los límites de detección (LD) que se obtuvieron para los métodos analíticos realizados en ambas campañas (Tabla 4) están por debajo de los valores mínimos de concentración obtenidos en las muestras analizadas, por lo cual nos asegura que el método utilizado para la determinación del DMS y DMSP es fiable y nos da certeza de poder discriminar entre los valores del ruido del equipo y/o las lecturas de un blanco, en el caso de que un valor se encuentre por debajo del LD se diría que el valor analizado del analíto no es detectable.

Aunque se detecten concentraciones del analíto por encima del LD, se puede considerar que aun el analíto está en bajas concentraciones, por lo cual se da la necesidad de un LC, el cual es mayor que el LD, a este rango de valores entre el LD y el LC se denomina como resultado detectado, y por encima de este rango, es decir, por encima del LC los resultados obtenidos se denominan como valores reales de concentración.

Precisión

La precisión del método refleja la variación que existe en una serie de repeticiones del analíto. Para este estudio, la variabilidad fue muy baja como se puede observar en la tabla 4, por lo tanto el método utilizado fue preciso, ya que un valor inferior al 20% de variación es aceptable (Duffau *et al.* 2010).

Incertidumbre

En cuanto a las incertidumbres, su objetivo principal es poder cuantificar el grado o nivel de error que se genera durante el desarrollo experimental de un determinado método. Lo ideal para cualquier desarrollo experimental es que estos errores se mantengan al mínimo para no afectar al resultado final, en el caso de este estudio la incertidumbre fue baja como se puede observar en la tabla 4, para ambas campañas.

Tabla 4. Resultados de los cálculos de los límites de detección (LD), límites de cuantificación, Precisión e Incertidumbres para la validación del método.

Valor	Invierno	Verano
Límite de Detección (LD)	0.17 [nM]	0.18 [nM]
Límite de Cuantificación (LC)	0.43 [nM]	0.56 [nM]
Precisión	10.2 %	9.5 %
Incertidumbres relativas		
Variables	Invierno	Verano
Muestreo	5.0 %	5.0 %
Cromatografía	8.4 %	4.9 %
Incertidumbre combinada		
Invierno	Verano	
9.8 %	7.0 %	

Resultados Campaña I (Enero 2013-Invierno)

Se presentan los resultados obtenidos para la Campaña I (enero 2013), en los que se incluyen parámetros ambientales [temperatura, rapidez del viento y profundidad de la capa de mezcla (MLD)], concentraciones de DMS, DMSPd, DMSPp (nM), clorofila (mg m^{-3}) y flujos de DMS en la interfase océano-atmósfera del sur del Golfo de México, por estación y por profundidad.

Parámetros ambientales y profundidad de la capa de mezcla

Durante la Campaña I, la temperatura del mar (de superficie a 10 m de profundidad) osciló entre los 17 y 25 ° C. Esta temperatura fue homogénea entre la superficie y, los 50 y 60 m de profundidad, punto en el que se observó la termoclina. Los valores promedio de la temperatura en los estratos de muestreo fueron $24.2 \pm 0.1^\circ \text{C}$, $24.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$ y $23.4 \pm 0.2^\circ \text{C}$ a los 10, 30 y 60 m, respectivamente.

Los valores de salinidad se observaron más bajos entre la superficie y los 20 m de profundidad en estaciones cercanas a la plataforma continental frente a las costas de Tabasco (34.4 – 35.9 ups) (estaciones 9, 10, 16, 17, 18 y 19), por debajo de esta profundidad la distribución de salinidad permaneció homogénea en la columna de agua, con valores promedio de 36.4 ± 0.2 ups.

La profundidad de la capa de mezcla presentó variaciones entre 41 – 118 m. Durante la campaña oceanográfica se presentó un evento "Norte", que causó que la capa de mezcla se extendiera por debajo de los 60 m en las estaciones ubicadas en el paralelo 21°N, cabe aclarar que el evento meteorológico fue de pocos días, por lo que la mayoría de los demás días de muestreo las condiciones climáticas fueron más favorables.

Tabla 5. Parámetros ambientales de las 24 estaciones para la Campaña I (Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra)

Estación	Salinidad (ups)	Rapidez del Viento (m/s)	Temperatura (°C)	MLD (Profundidad de la capa de Mezcla) (m)
1	36.4	4.58	22.9	48
2	36.4	3.50	22.5	47
3	36.4	0.62	23.5	41
4	36.4	4.32	22.1	57
5	36.4	3.81	24.1	49
6	36.4	3.81	24	55
7	36.5	5.14	24	43
8	36.5	0.51	24.4	50
9	36.4	0.26	23.8	43
10	36.4	1.29	24.6	56
11	36.5	0.93	23.7	56
12	36.5	3.09	24.1	60
13	36.4	2.98	24.9	51
14	36.4	3.03	24.3	55
15	36.5	5.66	24.3	59
16	36.4	1.95	24	44
17	36.5	3.03	24.6	45
18	36.4	4.17	24.6	46
19	36.4	4.22	24.4	46
20	36.4	4.01	24.4	77
21	36.4	1.49	23.1	71
22	36.5	1.49	24	74
23	36.5	0.05	24.3	118
24	36.5	0.05	23.2	92

Concentraciones de DMS

Los máximos valores se observaron a 30 m de profundidad ($5.8 \pm 0.5 - 9.6 \pm 0.9$ nM) en estaciones cercanas a la plataforma continental de Tabasco (Figura 5). En este estrato también hubo un pico de 11.25 ± 1.1 nM en la estación 1, en el lado opuesto de las otras estaciones. A 10 m de profundidad las concentraciones de DMS oscilaron entre $1.2 \pm 0.1 - 7.2 \pm 0.7$ nM y a 60 m de profundidad de $1 \pm 0.1 - 3.4 \pm 0.3$ nM.

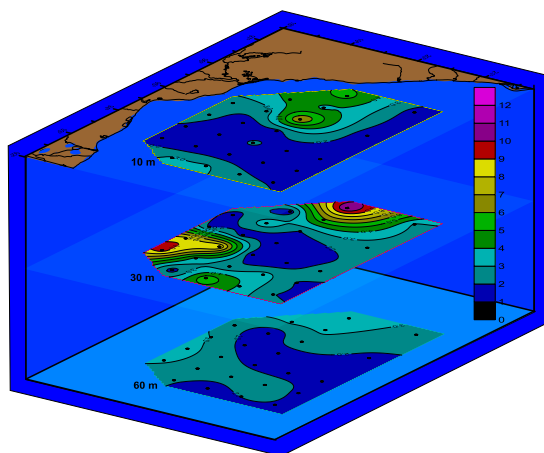


Figura 5. Perfiles verticales de dimetilsulfuro (DMS) a 10, 30 y 60 m de profundidad.
(Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra)

Concentraciones de DMSPd

Los valores máximos de DMSP disuelto se registraron a los 10 m de profundidad como puede observarse en la figura 5, aun así la distribución vertical en las tres profundidades de muestreo fue muy similar, con valores que fueron desde los 0.2 ± 0.02 a 7.1 ± 0.7 nM (Figura 6).

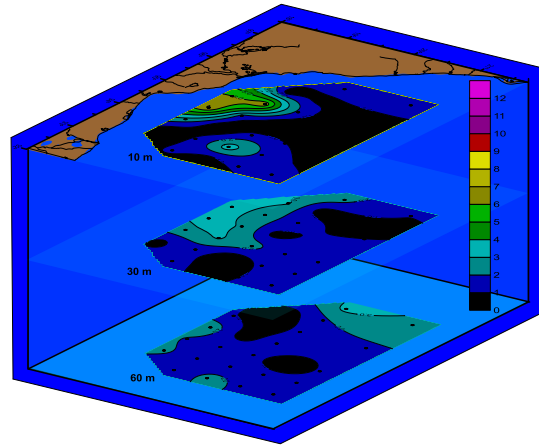


Figura 6. Perfiles verticales de DMSPd a 10, 30 y 60 m de profundidad. (Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra)

Concentración de DMSPp

La distribución de DMSPp a través de la columna de agua fue más homogénea. Las mayores concentraciones se observaron en la zona occidental del área de estudio en estaciones cercanas a la plataforma continental, y en el extremo oriental en estaciones más oceánicas (Figura 7). Estos núcleos de concentración coinciden con los de Clorofila *a* (Figura 8).

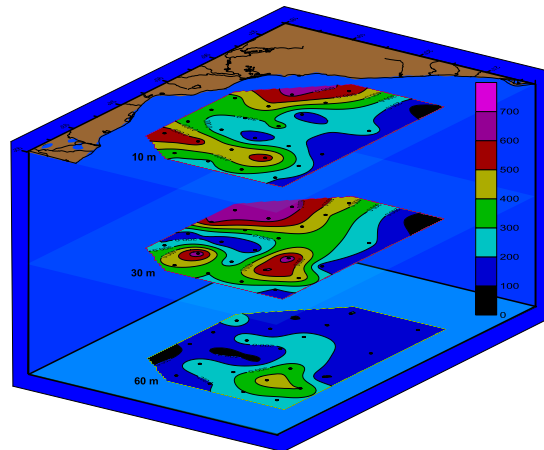


Figura 7. Perfiles verticales de DMSPp a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Clorofila *a*

En los perfiles verticales de clorofila *a* (Figura 8) se observa que en la capa más superficial (10 m), las concentraciones variaron entre 1 – 2 mg L⁻¹, las concentraciones más altas se registraron en las estaciones cerca de la plataforma continental de Tabasco a los 30 y 60 m de profundidad con concentraciones > 2.5 mg L⁻¹ que coinciden con los observados de DMSPp (Figura 7).

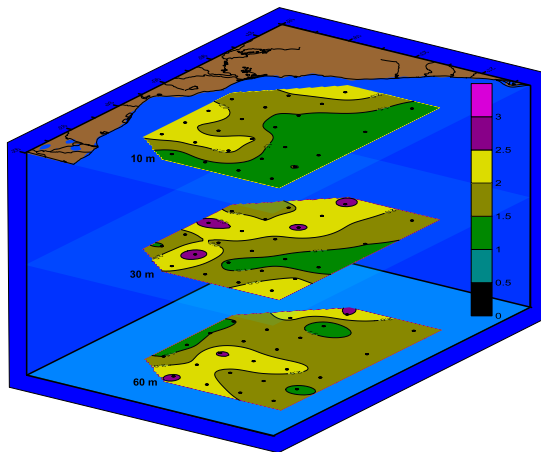


Figura 8. Perfiles verticales de clorofila *a* (Chl *a*) tomados a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña I- Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Flujos de DMS en la interfase océano-atmosfera

El valor del flujo de DMS osciló entre 4.4 ± 0.4 y $80.1 \pm 7.8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ (Tabla 6). Los flujos más altos se observaron en las estaciones ubicadas en la parte occidental del área de estudio (estaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6) debido al efecto combinado de altas concentraciones de DMS ($7.21 \pm 0.7 \text{ nM}$) y elevada rapidez del viento (4.4 a 6.8 m s^{-1}). La rapidez media del viento fue de 4.3 m s^{-1} . Los flujos mínimos de DMS (4.4 ± 0.4 – $5.3 \pm 0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$) se registraron en las estaciones con concentraciones de DMS de 1.16 ± 0.1 – $1.26 \pm 0.1 \text{ nM}$ y velocidad del viento de 3.7 m s^{-1} .

Tabla 6. Flujos de dimetilsulfuro (DMS) para la Campaña I (Enero 2013, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Estaciones	Flujos DMS ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
1	22.06 \pm 2.1
2	22.85 \pm 2.2
3	29.53 \pm 2.9
4	11.97 \pm 1.2
5	12.53 \pm 1.2
6	80.12 \pm 7.8
7	6.36 \pm 0.6
8	4.74 \pm 0.4
9	12.16 \pm 1.2
10	8.47 \pm 0.8
11	5.27 \pm 0.5
12	10.53 \pm 1.0
13	6.29 \pm 0.6
14	4.88 \pm 0.5
15	5.39 \pm 0.5
16	4.36 \pm 0.4
17	5.64 \pm 0.5
18	18.57 \pm 1.8
19	18.64 \pm 1.8
20	8.47 \pm 0.8
21	4.46 \pm 0.4
22	6.54 \pm 0.6
23	4.48 \pm 0.4
24	6.21 \pm 0.6
Promedio	13.4

Resultados Campaña II (Junio 2014-Verano)

Se presentan los resultados obtenidos para la Campaña II (junio 2014), en los que se incluyen parámetros ambientales [temperatura, velocidad del viento y profundidad de la capa de mezcla (MLD)], concentraciones de DMS, DMSPd, DMSPP (nM), clorofila (mg L⁻¹) y flujos de DMS en la interfase océano-atmósfera del sur del Golfo de México, por estación y por profundidad.

Parámetros ambientales y profundidad de la capa de mezcla

Durante la Campaña II, la temperatura superficial del mar (de superficie a 100 m de profundidad) osciló entre los 18 y 28 °C. Esta temperatura fue homogénea entre la superficie y, los 30 y 40 m de profundidad, punto en el que se observó la termoclina. Los valores promedio de la temperatura en los estratos de muestreo fueron de 27.3 ±0.1 °C, 26.2 ±0.2 °C y 23.0±0.5 °C a los 10, 30 y 60 m, respectivamente.

Tabla 7. Parámetros ambientales de las 31 estaciones para la Campaña II (Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Estación	Salinidad (ups)	Rapidez del Viento (m/s)	Temperatura (°C)	MLD (m) (Profundidad de la capa de mezcla)
1	35.8	7.8	22.5	32
2	36.3	9.1	27.2	36
3	36.2	5.6	24.4	43
4	35.9	11.1	27.0	49
5	35.9	11.0	27.1	29
6	36.5	10.8	27.5	45
7	36.5	10.3	27.8	43
8	36.5	8.7	28.2	31
9	36.5	7.7	27.4	38
10	36.1	6.8	27.3	40
11	36.0	6.5	27.7	48
12	36.1	9.8	26.8	69
13	36.1	9.5	26.2	61
14	36.3	9.3	27.0	34

15	36.2	7.8	28.4	22
16	36.5	7.7	27.7	37
17	36.2	6.2	28.5	29
18	36.0	4.4	27.4	34
19	36.2	4.8	27.5	41
20	36.2	5.3	27.8	49
21	36.2	5.1	28.2	42
22	35.9	7.0	28.3	33
23	36.0	6.8	27.8	39
24	36.0	6.5	27.7	22
25	36.2	6.4	28.3	34
26	36.3	6.1	28.1	37
27	36.2	6.0	28.4	34
28	36.2	5.3	28.8	31
29	36.3	5.4	28.0	29
30	36.3	5.4	27.8	32
31	36.3	5.7	29.0	36

Los valores de salinidad fueron uniformes, excepto los primeros 10 a 20 m de profundidad en la que en la mayoría de las estaciones la salinidad tuvo 35.9 ± 0.1 ups. Por debajo de esa profundidad, la distribución de salinidad permaneció homogénea en la columna de agua, con valores promedio de 36.1 ± 0.2 ups.

La profundidad de la capa de mezcla presentó variaciones entre 22 – 69 m, estando en promedio la capa de mezcla a los 40 m de profundidad.

Concentraciones de DMS

Los máximos valores de concentración de DMS se observaron a los 60 m de profundidad (56.4 ± 3.9 nM) en estaciones cercanas a la plataforma continental de Veracruz. En las profundidades de 10 y 30 m las mayores concentraciones se observaron en la misma zona con 44.9 ± 3.1 nM y 44.8 ± 3.1 nM, respectivamente. (Figura 9)

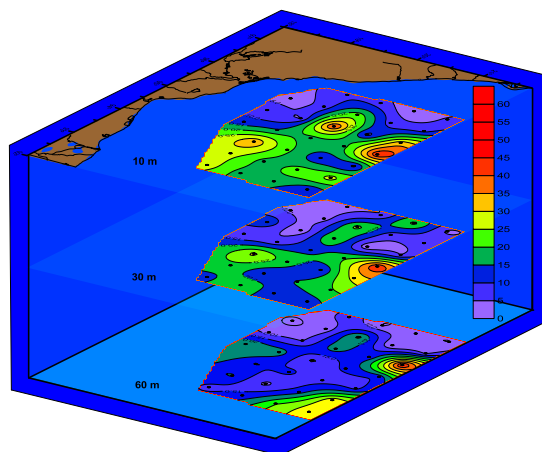


Figura 9. Perfiles verticales de dimetilsulfuro (DMS) a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Concentración de DMSPd

Los valores máximos de DMSPd se registraron a los 10 m de profundidad como se puede observar en la figura 10, cercano a la plataforma continental y a las costas de Veracruz, con un pico máximo de 124.3 ± 8.7 nM en la estación 16, aun así se observa que la distribución vertical en las tres profundidades de muestreo fue muy similar, con valores que van desde los 2.01 ± 0.1 nM hasta los 24.4 ± 1.7 nM (Figura 10).

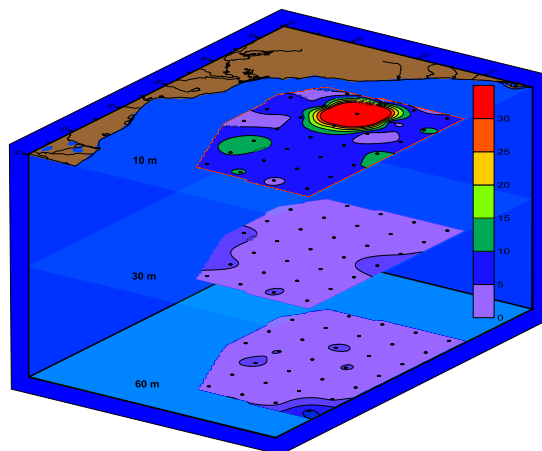


Figura 10. Perfiles verticales de DMSPd a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Concentración de DMSPp

La distribución de DMSPp a través de la columna de agua se encontró que las mayores concentraciones se observaron tanto en la zona occidental como en la zona oriental del área de estudio en estaciones cercanas a la plataforma continental, así mismo en regiones de la zona oriental más alejadas de plataforma (Figura 11). Estos núcleos de concentración coinciden con los niveles más altos de Clorofila *a* (Figura 12).

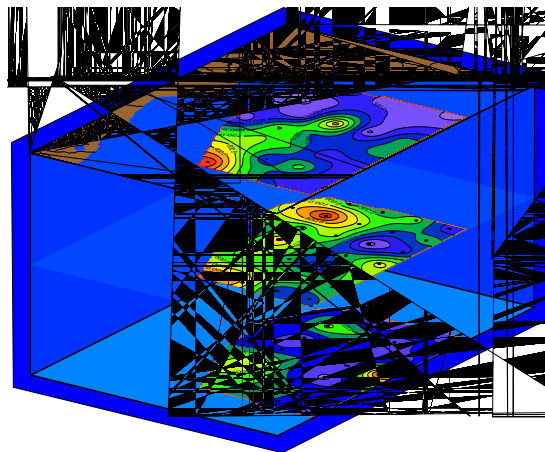


Figura 11. Perfiles verticales de DMSPp a 10, 30 y 60 m de profundidad (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Clorofila *a*

En los perfiles verticales de clorofila *a* (Chl. *a*) se observa que las más altas concentraciones se encontraron a 10 y 30 m de profundidad con valores que van de entre los 0.30 y 0.75 mg L⁻¹ (Figura 12). Las concentraciones más altas se asemejan al patrón de distribución de las concentraciones de DMSPp, registrándose las mayores concentraciones en las estaciones cercanas a la plataforma continental oriental frente a las costas de Tabasco así como en los extremos orientales y occidentales de la zona de estudio (> 1.3 mg L⁻¹)

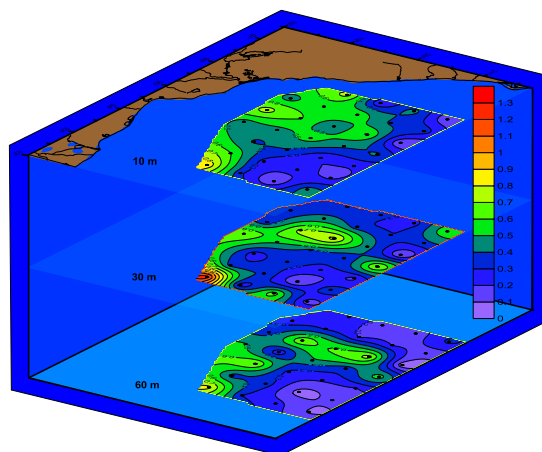


Figura 12. Perfiles verticales de clorofila *a* (Chl *a*) a 10, 30 y 60 m de profundidad. (Campaña II - Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Flujos de DMS en la interfase océano-atmósfera Campaña II

Los flujos de DMS de la campaña realizada en Junio de 2014 fueron mayores a comparación de la realizada en Enero de 2013, con flujos de entre 10.6 ± 0.7 y 214.8 ± 14.9 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$, siendo nuevamente las estaciones más cercanas a la costa (estaciones 1, 2, 12, 13, 14 y 15), sin embargo los mayores flujos (Tabla 8), se encontraron en estaciones cercanas a regiones oceánicas (4, 5, 6 y 7) durante esta campaña. Así mismo es de considerar que por ser época de lluvias en la región del Golfo de México, esto podría estar favoreciendo la productividad de la zona, incrementándose el fitoplancton y por lo tanto aumentando también los flujos de DMS a la atmósfera.

Tabla 8. Flujos de dimetilsulfuro (DMS) para la Campaña II (Junio 2014, Sur del Golfo de México, B/O Justo Sierra).

Estación	Flujo DMS ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)
1	40.0 ± 2.8
2	87.2 ± 6.1
3	130.6 ± 9.1
4	-
5	127.5 ± 8.9
6	-
7	136.2 ± 9.5

8	164.7 ± 11.5
9	169.5 ± 11.9
10	67.9 ± 4.8
11	104.5 ± 7.3
12	93.5 ± 6.5
13	85.9 ± 6.0
14	-
15	57.4 ± 4.0
16	173.6 ± 12.2
17	214.8 ± 15.0
18	50.2 ± 3.5
19	69.3 ± 4.9
20	69.2 ± 4.8
21	64.6 ± 4.5
22	180.3 ± 12.6
23	162.0 ± 11.3
24	191.1 ± 13.4
25	84.3 ± 5.9
26	23.4 ± 1.6
27	33.6 ± 2.4
28	37.8 ± 2.6
29	10.6 ± 0.7
30	35.7 ± 2.5
31	51.9 ± 3.6

Relación DMS, DMSPd, DMSPp con clorofila *a* y MLD

Las distribuciones verticales y espaciales de DMS, DMSPp y DMSPd durante ambos periodos de muestreo demostraron un patrón similar a la de Clorofila *a*. Para determinar la relación entre el DMS, DMSP y Clorofila *a* en la columna de agua, se realizó una regresión lineal entre las variables resultantes en correlación positiva y estadísticamente significativa ($P < 0.05$) a un nivel de confianza del 95% (Tabla 9).

Los coeficientes de correlación (r) entre los parámetros para la campaña I fueron los siguientes:

Tabla 9. Coeficientes de correlación Clorofila *a* vs Parámetros Campaña I

Parámetros	Coeficiente De Correlación (r)
DMS vs Clorofila <i>a</i>	($r = 0.40$, $n = 72$, $p = 0.049$)
DMSPd vs Clorofila <i>a</i>	($r = 0.54$, $n = 72$, $p = 0,006$)
DMSPp vs Clorofila <i>a</i>	($r = 0.30$, $n = 72$, $p = 0.008$)

En este caso las concentraciones de DMS fueron superiores a las reportadas por Lana *et al.* (2011) comparando los datos climatológicos globales de DMS; sin embargo, las concentraciones obtenidas de DMSPd y DMSPp fueron inferiores a los observados por Luce *et al.* (2011) en el Ártico y Yang *et al.* (2005, 2011) en el Mar Amarillo.

Para la campaña II los coeficientes de correlación (r) fueron los siguientes:

Tabla 10. Coeficientes de correlación Chl *a* vs Parámetros Campaña II

Parámetros	Coef. De Correlación (r)
DMSPp vs Clorofila <i>a</i>	($r = 0.4046$, $n = 62$, $p = 0.024$)

Para la campaña de junio de 2014 no hubo relación entre los parámetros excepto para DMSPd vs Chl *a* y DMS libre vs Chl *a*, con un nivel de significancia mayor a $P = 0.05$.

Diferentes estudios se han realizado en otras regiones hidrográficas buscando posibles correlaciones entre DMS, DMSP y clorofila *a*; sin embargo, no siempre se correlacionan bien con la clorofila *a*, un indicador de la biomasa del fitoplancton. Algunos investigadores han reportado correlaciones significativas entre DMS o DMSP y Clorofila *a* (Andreae *et al.*, 1994, DiTullio y Smith, 1995; Matrai *et al.*, 1996; Yang *et al.*, 1999, 2000, 2009, 2011; Yang y Tsunogai, 2005), mientras que otros (Turner *et al.*, 1988; Simó *et al.*, 1997) han encontrado pobre o ninguna correlación.

Las diferencias en las correlaciones se atribuyen generalmente a los cambios en la composición taxonómica del fitoplancton, así como diversos procesos naturales que influyen en la distribución de DMS, DMSP y Clorofila *a*.

Dada la importancia de la mezcla vertical en la distribución de DMS (Simó y Pedrós-Alió, 1999), se calcularon los coeficientes de correlación entre la profundidad de la capa de mezcla (MLD) y la distribución de DMS, DMSPd, DMSPp y Clorofila *a*, para ambas campañas durante Enero de 2013 (campaña I) y Junio de 2014 (campaña II).

Para la campaña I, los resultados indicaron que los parámetros están ligeramente correlacionados con un nivel de confianza del 95% (Tabla 11)

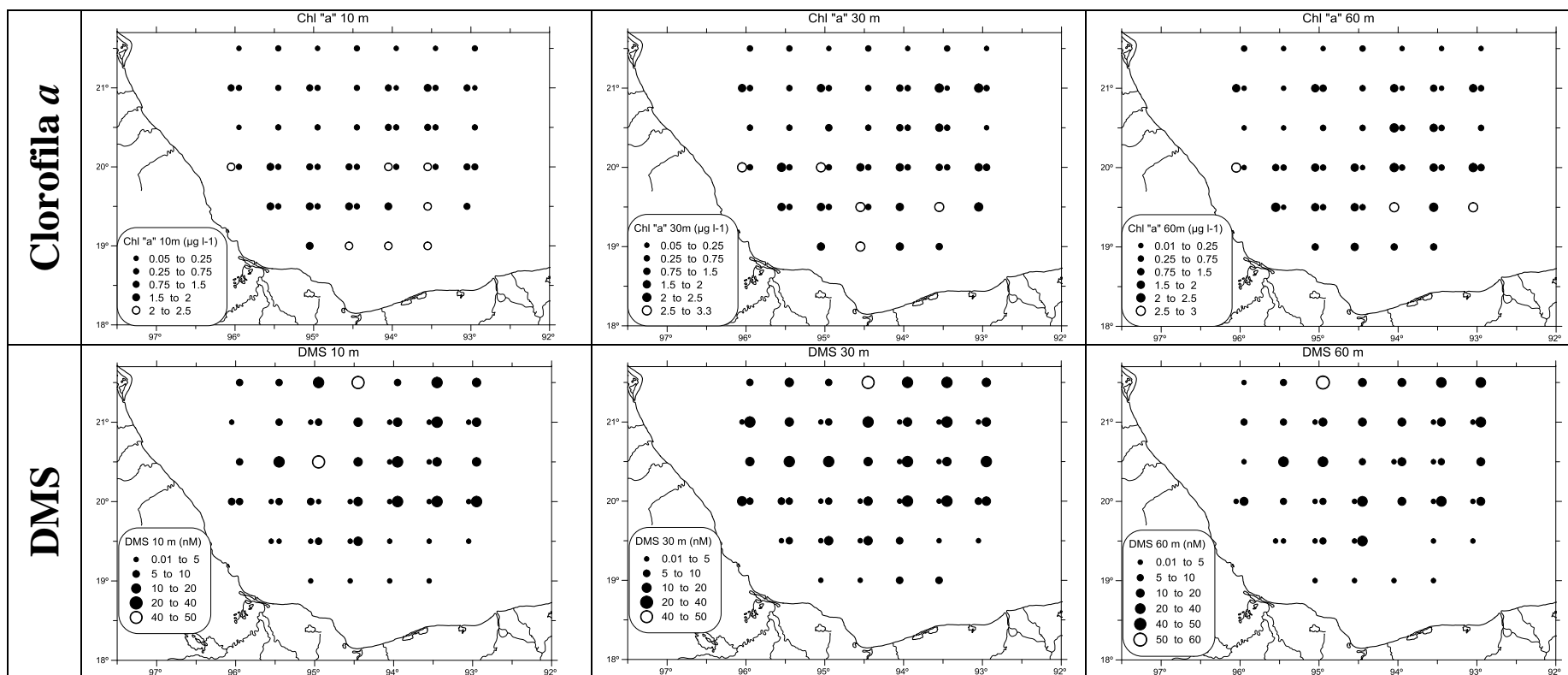
Tabla 11. Coeficientes de correlación Profundidad de Capa de Mezcla vs Parámetros Campaña I

Parámetro	Coef. De Correlación
MLD vs Clorofila <i>a</i>	($r = -0.49$, $n = 72$, $p = 0.016$)
MLD vs DMSPd	($r = -0.41$, $n = 72$, $p = 0.049$)
MLD vs DMSPp	($r = -0.46$, $n = 72$, $p = 0.023$)
MLD vs DMS	(> P 0.05)

Para la campaña II ninguno de los parámetros antes mencionados tuvo correlación con un nivel de significancia menor a $p = 0.05$.

Distribución de concentraciones y regionalización

La Figura 13 presenta una idea más general y clara de las diferencias entre muestreos (invierno/verano), reflejándose claramente el incremento de las concentraciones para la época climática de verano, en la cual, la presencia de mayores temperaturas (radiación solar) y de lluvias permiten el ingreso de grandes cantidades de nutrientes al sistema, lo que favorece el crecimiento de las poblaciones fitoplanctónicas y por tanto un incremento en las concentraciones de DMS, DMSPd y DMSPp. Así mismo en cuanto a Clorofila *a* se refiere, es importante observar que las concentraciones en la época de nortes (invierno) son mayores a las de la campaña de verano (lluvias) esto da una idea de que si bien no existe una correlación entre las concentraciones de DMS y DMSP con la clorofila *a*, no es debido a que haya una baja productividad fitoplanctónica, sino que debe considerarse la biología de las especies fitoplanctónicas dominantes en cada época climática.



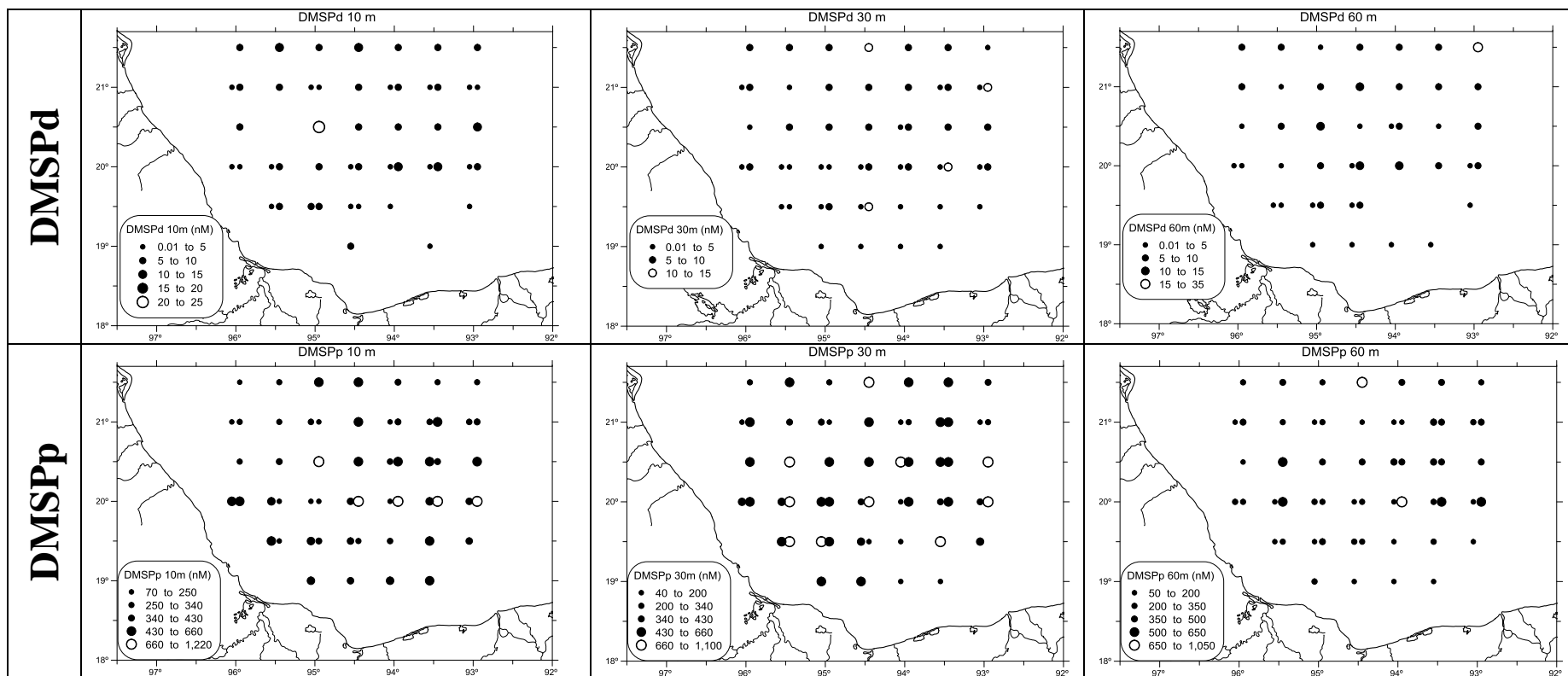
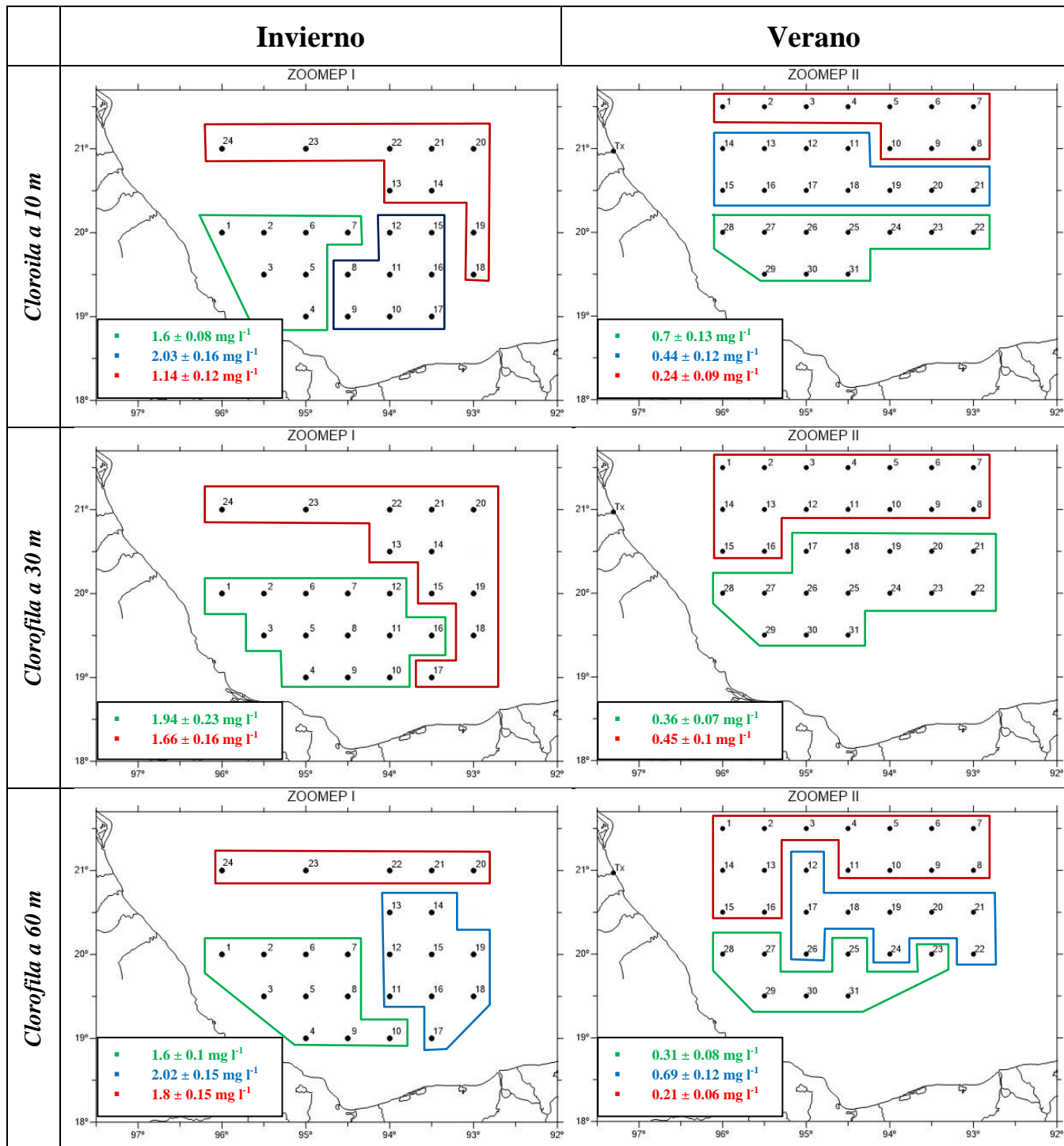
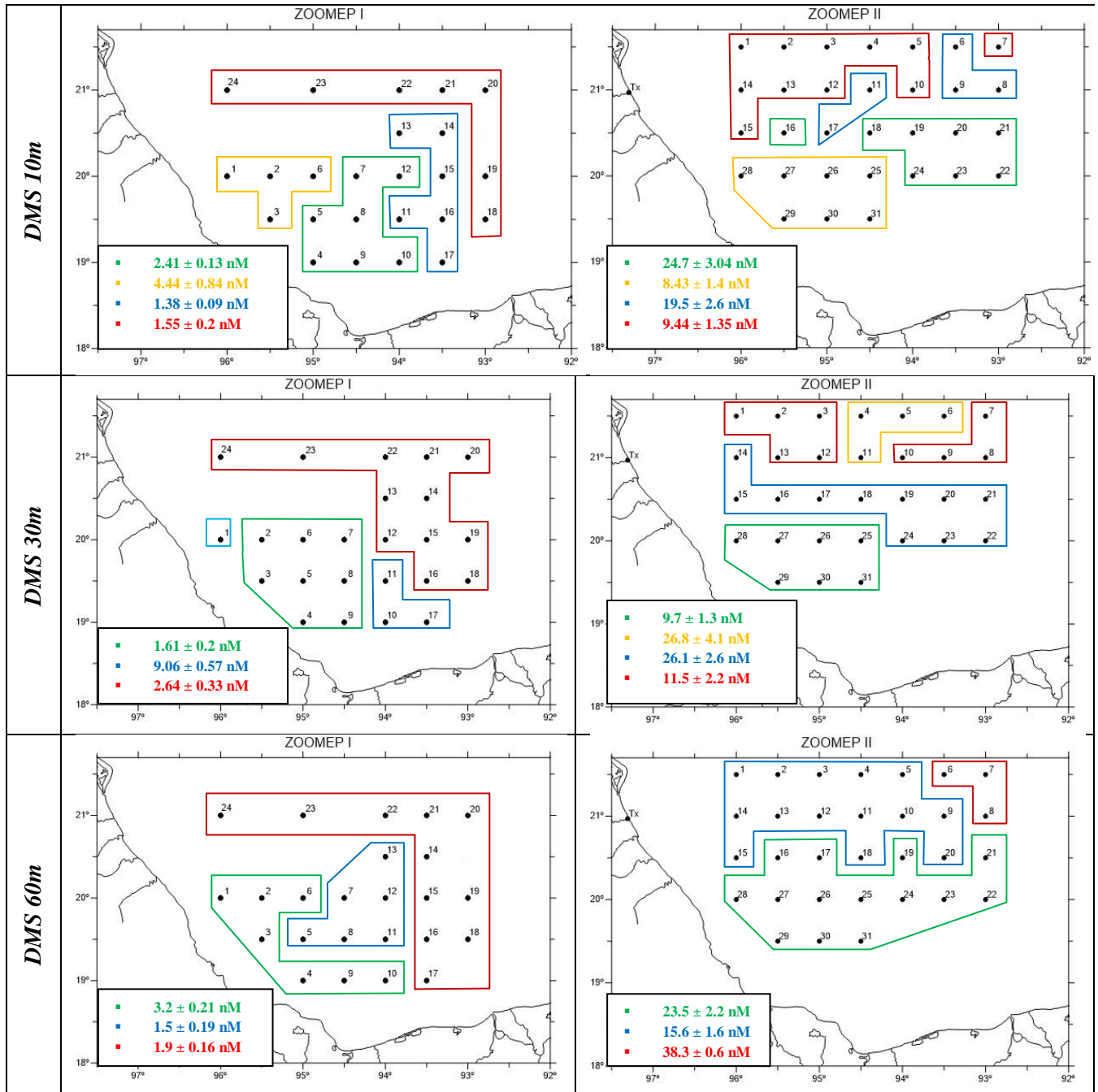
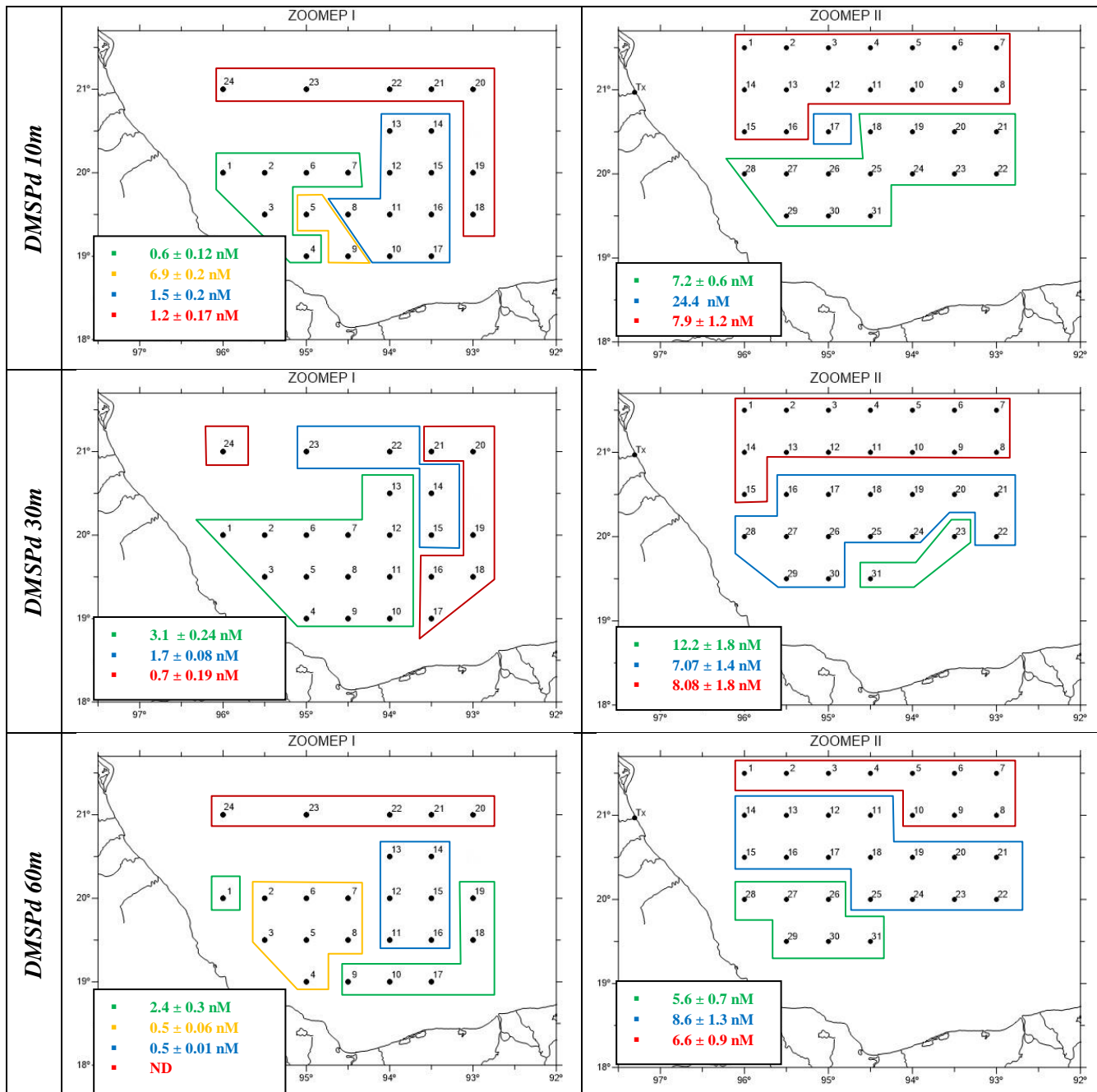


Figura 13. Representación gráfica de las concentraciones por parámetro (Clorofila a/ DMS / DMSPd/ DMSPp), profundidad (10, 30 y 60 m) y muestreo [Invierno- 2013 (Puntos a la Izq.) / Verano -2014 (Puntos a la Derecha)].

Mediante la aplicación de un análisis clúster se logró realizar una clasificación del conjunto de datos de las concentraciones de Chl *a*, DMS, DMSPd y DMSPp de ambas campañas, para determinar una serie de grupos con base en las semejanzas existentes entre los diferentes componentes de este conjunto de datos, lo que a su vez permitió generar una regionalización de la zona de estudio, lográndose observar un patrón de distribución muy similar en todos los casos (Figura 14). En esta distribución se logran observar en su mayoría tres regiones, una zona más cercana a la costa, una zona media y una zona con menor influencia por parte del continente ubicada normalmente al NE de la zona de estudio, las mínimas variaciones observadas en esta regionalización pueden obedecer a la dinámica del movimiento de las masas de agua del sistema (Golfo de México) que estarán afectando a los patrones de distribución de los organismos fitoplanctónicos asociados al DMS en las diferentes épocas climáticas.







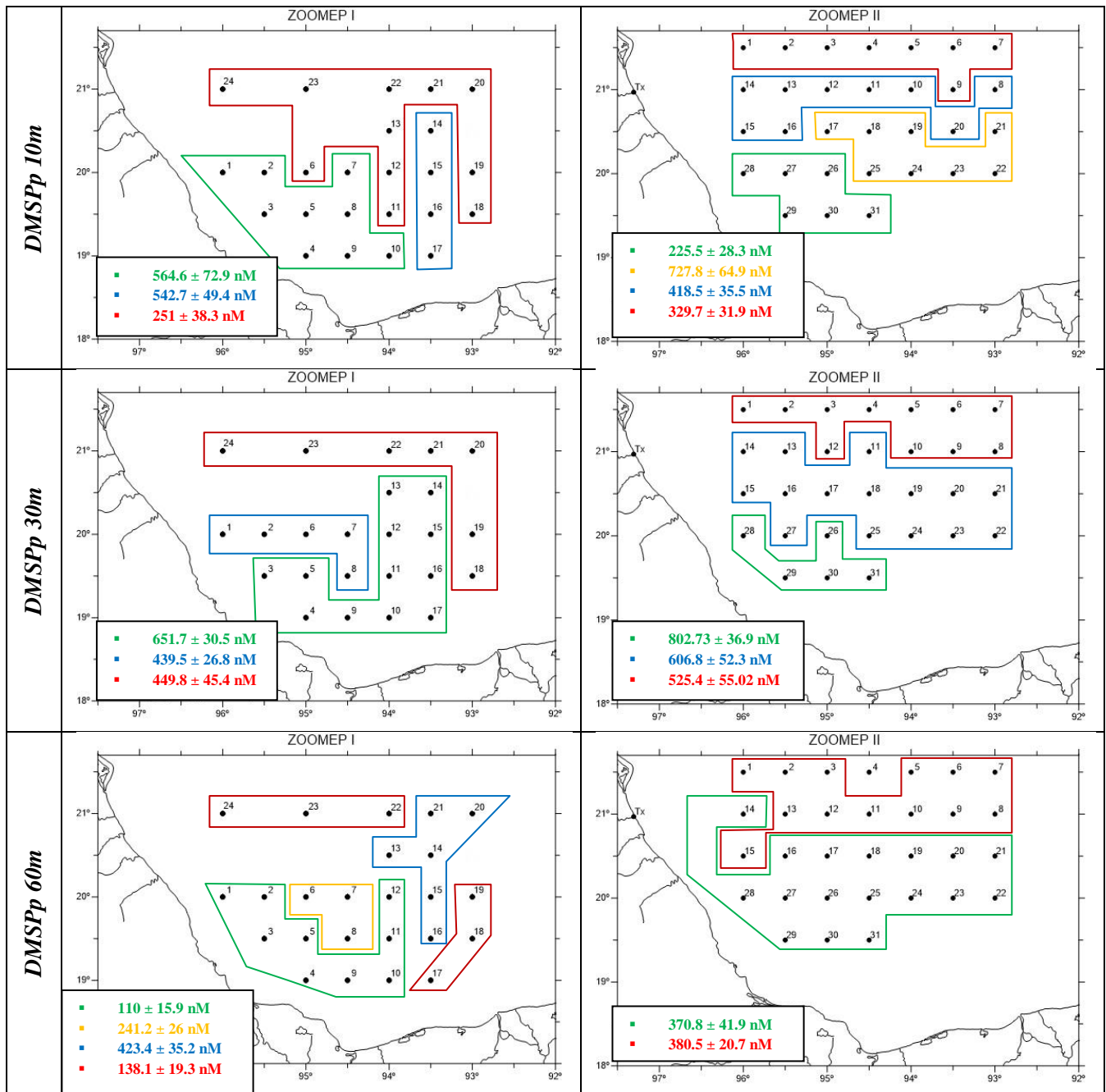


Figura 14. Regionalización del Golfo de México por parámetro (Clorofila a/ DMS / DMSPd/ DMSPp), profundidad (10, 30 y 60 m) y muestreo [Invierno- 2013 / Verano -2014].

DISCUSIÓN

Concentración y distribución vertical DMS, DMSPp, DMSPd y Clorofila *a*

Las figuras 5 y 9 presentan la distribución horizontal y vertical de DMS, las mayores concentraciones se localizaron en la parte este del área de estudio, para la campaña I cercano a la plataforma continental de Tabasco a 30 m de profundidad (9.6 ± 0.9 nM) y para la campaña II los máximos valores se observaron a los 60 m de profundidad (56.4 ± 3.94 nM) en costas de Veracruz, mientras que las menores concentraciones se observaron en la zona central, con características más oligotróficas. Estos resultados nos indican que existe una variabilidad espacial en el área de estudio la cual puede estar relacionada a diferentes factores de los patrones de circulación o procesos de mezcla en el Golfo de México.

Así mismo los patrones de circulación pueden estimular la producción primaria e indirectamente afectar la producción de DMS (Yang *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2008). Durante los meses que comprenden otoño-invierno, la circulación en la región de Veracruz y Tabasco genera una intrusión en mar abierto de agua más fría y rica en nutrientes (Zavala-Hidalgo *et al.*, 2006), la cual puede favorecer áreas de mayor productividad fitoplanctónica y así, una mayor concentración de DMSP y de DMS.

Es así que la estructura vertical del DMS estará determinada por una combinación de factores físicos y biológicos que influenciarán la distribución del DMS, variando de una región a otra.

Las concentraciones de DMS obtenidas en este estudio para la primera campaña fueron similares a las reportadas anteriormente para la parte norte del Golfo de México (2.5 nM) durante la época de verano (<5.5 nM) (Kiene y Linn, 2000), Andreae y Raemdonck (1983) reportaron una concentración promedio de DMS de 1.63 nM de igual forma en la zona norte del Golfo de México, es así que las concentraciones de DMS en aguas oligotróficas pueden rondar entre los 5 - 12 nM (Dacey *et al.*, 1998). Si bien los estudios se realizaron en épocas distintas, es de notarse que en latitudes similares las concentraciones reportadas por Lana *et al.* (2011) fluctúan entre los 0 y los 5 nM, manteniéndose estables las concentraciones a lo largo del año, sin embargo para lo reportado en la segunda campaña de

este estudio puede notarse que hay valores más elevados a los que se han reportado para latitudes similares y regiones cercanas al área de estudio (17 nM).

Estos resultados indican en general que si bien la región sur del Golfo de México presenta variaciones estacionales, las concentraciones de DMS que se están observando pueden verse modificadas debido a la presencia de áreas de alta productividad, así mismo deben de considerarse otros factores como la velocidad de transferencia entre el agua y la atmósfera, la cual depende principalmente de la rapidez del viento, lo cual puede provocar cambios en las concentraciones de DMS, ya que si existen periodos de tiempo en que las velocidades del viento son altas, provocará una mayor transferencia del gas hacia la atmosfera.

En cuanto al DMSPd las concentraciones promedio registradas en aguas costeras y aguas oceánicas en el norte del Golfo de México (Kiene y Linn, 2000) son superiores a las que se observaron en este estudio en ambas campañas (Figuras 6 y 10) y con conocimiento previo de que el DMSP se encuentra en principio en el interior de las células, el hecho de que se cuantifique el DMSP disuelto, es saber cuánto de este precursor del DMS se encuentra disponible fuera de las células de los organismos que lo producen para ser utilizado por otros organismos (bacterias principalmente) para que mediante las DMSP-liasas, provoquen la rotura del DMSP y liberen el DMS al medio acuático. Así mismo cabe mencionar que algunos organismos fitoplanctónicos que producen el DMSP, poseen a su vez DMSP-liasas en su interior, pudiendo utilizar estos compuestos que ellos mismos producen, por lo cual el DMSP no sería liberado al medio, sino permanecería en el interior de las células y ahí mismo procesado por las enzimas, liberando el DMS al medio, es así que por alguna de estas razones sea posible que los valores en las concentraciones de DMSPd sean tan bajas, y en contra parte las concentraciones del DMSPp sean mucho más elevadas.

Cabe mencionar que aparte de la rotura del DMSP vía enzimática (DMSP-liasas), la mayor parte de las bacterias que utilizan el DMSP como fuente de nutrientes, utilizan la vía de la desmetilación, cuyo producto final será el metanotiol, mismo que estarán ocupando como fuente de azufre (Curson, 2011). En este sentido el haber encontrado poco DMSPd puede ser señal de una alta utilización del mismo por las comunidades bacterianas, ya sea vía rotura o vía desmetilación.

Hay pocos estudios que se centren en las concentraciones de DMSPp en latitudes tropicales o subtropicales, salvo el estudio de Kiene y Linn, (2000) en la region Norte Golfo de México encontrando concentraciones de DMSPp mucho menores (< 25 nM) a las presentadas en este estudio.

Las altas concentraciones de DMSPp, > 600 nM para la campaña I y > 1000 nM en la campaña II, frente a la sonda de Campeche, indica que en esta zona hay una condición de alta productividad, siendo para la primera campaña, resultado de un proceso de fertilización inducido por la acción de fuertes vientos provocados por los "nortes" que dominan la región en esa época del año, que generaran la intrusión de agua fría rica en nutrientes.

En cambio para la segunda campaña, que se llevó a cabo en verano, los vientos fueron más débiles, sin embargo, al ser época de lluvias la descarga de los ríos se incrementa de manera considerable principalmente la del sistema Grijalva-Usumacinta, lo cual aporta gran cantidad de nutrientes al sistema (Meybeck, 1995; Martínez López, 2009) sumado a la elevada radiación solar también característica de la época, el proceso de fertilización se hace más evidente que en época invernal, lo que se reflejó con las elevadas concentraciones de DMSPp observados en este periodo de muestreo.

Por otro lado, las altas concentraciones de DMSPp, pueden indicar la buena salud del ecosistema, sugiriendo que en las comunidades fitoplanctónicas los procesos de senescencia o infección vírica que liberen DMSP al medio son bajos. (Chust *et al.*, 2014), sin embargo, existe otra vía por cual es liberado el DMSP al medio (pastoreo del zooplancton (Curson, 2011)), también se menciona que por esta vía, mucho del DMSP ingerido por el zooplancton termina sedimentado en forma de pellets fecales, y dicho DMSP ya no podrá ser utilizado por las comunidades bacterianas para que se produzca el DMS.

Clorofila *a*

Si bien el Golfo de México es un sistema oligotrófico, y en la literatura se recalca que en regiones de esta naturaleza las concentraciones de clorofila nunca superan los 0.5 mg m^{-3} (Simó y Dachs, 2002), dentro del Golfo de México existen zonas de alta productividad, como las zonas de afloramientos y las zonas que son influenciadas por la entrada de agua dulce (descargas de Río Papaloapan, Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta).

Es importante resaltar para ambas campañas la importancia de la profundidad de la capa de mezcla y la disponibilidad de nutrientes en Golfo de México, ya que son factores que controlan la variación estacional de la concentración de clorofila *a* (Walsh *et al.*, 1989). Las concentraciones de productividad primaria aumentan de octubre a marzo y se asociaron con el desarrollo de fuertes vientos del norte. Martínez-López y Zavala-Hidalgo, (2009) encontraron una concentración mínima de clorofila *a* en la capa superficial de la región oceánica (0.03 mg m^{-3}) y el máximo (5 mg m^{-3}) en la zona costera cerca de las orillas de ríos de Veracruz y Tabasco

En la plataforma de Yucatán, Signoret *et al.*, (1998,2006) reportaron en la 1.61 mg m^{-3} de clorofila *a* en la capa superficial y 4.24 mg m^{-3} de clorofila *a* en la zonas de surgencia, mientras que en la porción central del Golfo de México hay concentraciones entre $0.4\text{-}0.7 \text{ mg m}^{-3}$ a 20 m de profundidad

Signoret *et al.*, (2006) menciona que en el Golfo de México se presentan variaciones de clorofila *a* en la columna de agua. El valor más bajo fue 0.03 mg m^{-3} y el más alto $0,48 \text{ mg m}^{-3}$, similares a lo encontrado por Salas de León *et al.* (2004) en la zona de Campeche.

Por otra parte, Müller-Karger *et al.*, (1991) encontraron concentraciones de $\sim 0.06 \text{ mg m}^{-3}$ en mayo y julio, mientras que en diciembre y febrero fueron $> 0.18 \text{ mg m}^{-3}$. Los autores proponen un valor promedio de 0.15 mg m^{-3} para el GM completo, que es consistente con los reportados por Licea y Santoyo (1991) y Melo *et al.* (2000).

Biota asociada

Se ha probado que los cocolitofóridos son un grupo importante respecto a la producción de DMSP y por tanto DMS (Malin, 2004, Vila-Costa, 2006). Esta producción está relacionada a dos especies específicas de algas: *Phaeocystis* sp. y *Emiliania huxleyi*. Estas algas son bien conocidas como productoras de estos compuestos. Sus florecimientos pueden cubrir extensas áreas en aguas neríticas y áreas oceánicas abiertas, respectivamente (Stefels, 2007, Sunda, 2008, Steinke, 2002).

De acuerdo con esto, y sumado al análisis que se hizo a muestras de fitoplancton tomadas durante el muestreo, se pudo determinar la presencia de dinoflagelados en el área de estudio a lo largo del año. La dominancia de dinoflagelados que se ha reportado para esta zona del Golfo de México se da por especies tropicales oceánicas, particularmente *Ceratium*, *Ornithocercus*, *Dinophysis* y *Protoberidinium* (Merino-Virgilio, 2013; Zamudio *et al.* 2013), sin embargo, hay registros para el Sistema Arrecifal Veracruzano que indica una mayor concentración de dinoflagelados en diciembre y enero, con géneros como *Protoberidinium* and *Dinophysis*.(Okolodkov, 2008; Parra-Toriz *et al.*, 2011).

Otros estudios realizados hacia la zona este de Golfo de México ha reportado 252 especies de dinoflagelados (Licea *et al.* 2004), mientras que 644 especies de dinoflagelados se han reportado para todo el Golfo de México (Steidinger, 2009).

En cuanto a cocolitofóridos se refiere, su presencia en el sur del Golfo de México se ha observado desde 1952 (Gaarder, 1971), sin embargo no existen suficientes estudios de su distribución espacio-temporal, enfocándose los existentes en mayor medida a las épocas de primavera (Hernández Becerril *et al.*, 2008; Baumann, 2013). Estos autores mencionan que la mayor abundancia está dominada principalmente por *E. huxleyi* y *Gephyrocapsa oceanica*, en estaciones cercanas al Grijalva-Usumacinta y al Rio Coatzacoalcos, siendo la primera una de las especies consideradas como productoras de DMSP (Hernández Becerril *et al.*, 2008). En el año de 2006, para el mes de marzo se reporta que los cocolitofóridos juegan un papel importante en la comunidad fitoplanctónica, con *E. huxleyi*, como la especie más abundante con concentraciones de 22,700 células l⁻¹ (Baumann, 2013), así mismo, reportan que los cocolitofóridos no se han encontrado en épocas invernales, y que *E.*

huxleyi y *G. oceanica*, están presentes en diferentes océanos alrededor del mundo a lo largo del año.

Factores Físicos

Es evidente que los aspectos físicos del sistema pueden estar afectando en gran medida el comportamiento de la distribución espacial de estos compuestos, y debido a que las corrientes marinas que se producen dentro del Golfo de México varían a lo largo del año así como los vientos cambian de intensidad y de dirección. Los vientos prevalecientes durante el verano vienen del sudeste, mientras que en otoño e invierno vienen del noreste. La dirección del viento y la forma cóncava del Golfo generan corrientes anticiclónicas estacionales en ciertas regiones mientras que otras corrientes circulan en dirección opuesta. Por ello es que en los meses que comprenden otoño e invierno las corrientes van hacia el sur a lo largo de las costas de Tamaulipas y Veracruz, mientras que en Yucatán y Campeche van en la dirección opuesta (Zavala-Hidalgo *et al.*, 2003). Estas corrientes convergerán en la parte sur del Golfo de México produciendo corrientes perpendiculares a la costa desde la plataforma hacia mar abierto. Estas corrientes tendrán un alto contenido de materia orgánica generando áreas productivas que coinciden con la ubicación de las estaciones donde se obtuvieron las mayores concentraciones de DMSPP para la campaña I (invierno). En cambio para la segunda campaña (verano), las corrientes son distintas, ya que como anteriormente se mencionó, los vientos vienen del sureste y las corrientes cambian de dirección hacia el norte rumbo a costas de Tamaulipas, justamente donde se encuentran algunas de las mayores concentraciones de los parámetros analizados en este estudio.

Así mismo para la parte sur del Golfo de México está presente la surgencia de Cabo Catoche con actividad durante todo el año al norte de este sitio, que provoca que agua más fría emerja hacia la superficie, dirigiéndose en dirección a las costas de Tabasco debido a los vientos alisios que vienen del este, así mismo, se menciona de la existencia de una zona frontal justo al noreste de Cabo Catoche (Pérez *et al.*, 1999; Cerdeira *et al.*, 2000) que si

bien está presente durante todo el año, es en verano donde gracias a este frente, se genera un fuerte incremento a la riqueza del plancton.

Salmerón García y Aguirre Gómez (2003) describen a la surgencia de Yucatán ubicada en el banco de Campeche, que es producida por el afloramiento de agua más fría (22.5 °C) al norte de la península de Yucatán; esta surgencia se debe al paso de la Corriente del Caribe a través del Canal de Yucatán, mismas que estarán llevando una gran cantidad de nutrientes, y que se desplazarán hacia el oeste en dirección a la plataforma de Tabasco, esta surgencia también está presente todo el año, sin embargo, tendrá un máximo de intensidad en el verano donde se han encontrado concentraciones de hasta 5mg/L-1 de clorofila a.

Un aspecto más que favorece esta alta productividad en verano es debido a la presencia de las tormentas provocadas por los huracanes y tormentas tropicales cuyos vientos puedan provocar que emerjan aguas subsuperficiales cuyas aguas más frías acarrearan más nutrientes hacia la superficie. Sumado al aporte del Coatzacoalcos y el sistema Grijalva Usumacinta, que estarán acarreando gran cantidad de nutrientes al Golfo de México siendo incrementado su afluente por las lluvias predominantes en el verano.

Finalmente un factor físico que está involucrado en la distribución vertical del DMS, DMSPp y el DMSPd es la profundidad de la capa de mezcla (MLD). En ambas campañas se observó que la capa de mezcla varió entre los 10 y 50 m de profundidad, Esto indica que se relacionó de manera directa con la distribución del DMS y su precursor, la profundidad promedio de la MLD fue de 57.6 m para la Campaña I y de 38 m en la Campaña II. La mezcla de la columna de agua es consecuencia de la intensidad del viento, en la Campaña I se tuvo un promedio de 7.3 m/s y de 4.3 m/s para la Campaña II, es importante mencionar que en la segunda campaña, se incrementó la velocidad del viento debido a la entrada de una tormenta tropical que también provoco lluvias.

Flujos Agua-Atmósfera

En un estudio de Lana *et al.* (2011) en el cual se muestra una base de datos sobre concentración y emisiones de DMS con promedios globales de emisión para cada región del planeta y para cada mes del año, se observa que para el Golfo de México en los meses de enero y junio se registran emisiones de 5 a 15 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$, sin embargo se menciona que estos valores se pueden incrementar dependiendo de las variables meteorológicas imperantes en cada época y de la producción del sistema hecho que se observó en los resultados de este estudio, obteniendo $80 \pm 7.8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ en invierno y $214 \pm 14.9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ en verano.

Una de las razones para que esto pueda ocurrir, en principio es la velocidad del viento que se presentó al momento de realizar el muestreo, si la velocidad es alta, esto permitiría que la transferencia del gas entre la fase acuosa y gaseosa se eleve, en tanto que si la velocidad es baja el movimiento de la columna de agua superficial es más débil generando una transferencia de gases menor.

Así mismo, es importante recalcar que la producción del DMS requiere de una compleja actividad biológica, si existiera una gran cantidad de DMSPp, es decir, precursor del DMS en su forma particulada, este seguiría dentro de las células, y no podría ser ocupada por los organismos capaces de metabolizar dicho precursor reduciendo la cantidad de DMS que se pudiese estar emitiendo hacia la atmósfera y viceversa.

Discusión sobre la metodología

Realizar el cálculo de los límites de detección, cuantificación, la precisión y las incertidumbres, es de gran importancia ya que tenerlos en cuenta es vital para valorar la calidad de los datos y por ende mejorar la interpretación de los resultados. En el desarrollo de esta tesis, fue importante incluirlos dentro de la metodología debido a que el manejo de compuestos volátiles como el DMS, puede afectar los resultados finales, como fue el caso de Diaz *et al.* (2004) en el que trabajaron con nonilfenoles, utilizando SPME-GC, misma

técnica que la usada en esta tesis, obteniendo valores de incertidumbre de 43% sobre sus valores, y si bien no explican el motivo por el cual obtuvieron una variación tan grande, sería posible asociarlo a la naturaleza de los compuestos analizados o al desarrollo de su método experimental. En ese sentido concuerda en cierta forma con lo observado durante el desarrollo de esta tesis, debido a que durante la inyección de los analitos al cromatógrafo, las concentraciones disminuían considerablemente con las inyecciones subsecuentes, por lo cual se optó por inyectar una sola vez la muestra contenida en los viales. Este mismo fenómeno ocurrió al momento de construir la curva de calibración, por lo que se optó por preparar varias muestras (viales) con la misma concentración conocida para cada punto de la curva de calibración y así poder generar las debidas repeticiones, es por ello que la incertidumbre obtenida en este estudio es baja en comparación al estudio mencionado en el que se usó la misma técnica.

CONCLUSIONES

La región sur del Golfo de México, proporciona un gran aporte a las estimaciones globales de concentraciones y flujos de dimetilsulfuro a la atmosfera. Las mayores concentraciones de DMS y DMSP se encontraron frente a la sonda de Campeche y zonas relacionadas con las desembocaduras de los ríos, así como a marcados fenómenos de surgencia en la región. Hay una marcada regionalización en las variables biológicas, químicas y físicas registradas.

-La relación clorofila *a* - DMS/DMSP, no muestra una correlación determinante en todos los casos, debido a que las comunidades fitoplanctónicas que llegan a dominar en las diferentes épocas del año analizadas, no poseen cantidades de clorofila *a* directamente proporcionales a la cantidad de DMSP dentro de sus células, además de que esta relación Clorofila *a*/DMSP es variada entre las distintas especies con alta productividad en el Golfo de México.

-Los parámetros físicos juegan papeles importantes al momento de establecer una causa probable de las distribuciones observadas de los compuestos analizados:

-La presencia de fuertes vientos en época de invierno (nortes), incrementó la profundidad de la capa de mezcla generando barreras físicas a los organismos, y provocando que su desplazamiento se viera limitado, un proceso de surgencia en la época de invierno favorece que emerjan aguas más frías y con mayor cantidad de nutrientes en zonas cercanas a la costa de Veracruz y Tabasco.

-Para el verano (lluvias) si bien los vientos fueron más débiles en intensidad, las lluvias acarrearían grandes cantidades de nutrientes provenientes de los afluentes continentales, sumado a los nutrientes que estén aportando distintos fenómenos de surgencia que predominan en la época de verano en la región de estudio, provocando una fertilización del sistema beneficiando a la productividad primaria.

Es así que estos factores abióticos y su marcado cambio en la estacionalidad juegan un papel muy importante en el funcionamiento de un sistema como lo es el Golfo de México, que logran modificar los procesos biológicos en el sistema, es por ello el Golfo de México resulta ser un aporte muy importante al ciclo de azufre (DMS),

debido a que la región presenta estas zonas de alta productividad a consecuencia de la descarga de afluentes y por la dinámica de vientos, reflejándose en las concentraciones de DMS, DMSP en agua y los flujos de DMS que se obtuvieron durante este estudio, mismos que tendrán una variación de acuerdo a la marcada estacionalidad en la región.

Finalmente, el enfoque multidisciplinario adoptado en este estudio, con análisis físicos, químicos y biológicos, permitió describir y entender mejor un proceso en el que se involucran la atmósfera, la hidrosfera y la biosfera.

REFERENCIAS

- **Albrecht, B.** 1989 Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245: 1227 – 1230.
- **Anderson, T. R., Spall, S. A., Yool, A., Cipollini, P., Challenor, P. G., y Fasham, M. J. R.** 2001. Global fields of sea surface dimethylsulfide predicted from chlorophyll, nutrients and light. *Journal of Marine Systems*, 30: 1 – 20.
- **Andreae, M.O. and Raemdonck, H.** 1983. Dimethylsulfide in the surface ocean and the marine atmosphere. *Science*, 221: 744-747.
- **Andreae, M. O. and Barnard, W. R.** 1984. The marine chemistry of dimethylsulfide. *Marine chemistry*, 14(3): 267-279.
- **Andreae, M.O., Ferek, R.J., Bermond, F., Byrd, K.P., Engstrom, R.T., Hardin, S., Houmere, P.D., LeMarrec, F., Raemdonck, H. and Chatfield, R.B.** 1985. Dimethylsulfide in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 90: 12891–12900.
- **Andreae, M.O.** 1990. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Marine Chemistry*, 30: 1-29.
- **Andreae, T. W., Andreae, M. O. and Schebeske, G.** 1994. Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic, 1, Dimethylsulfide in seawater and in the atmospheric boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 99(C22): 819-829.
- **Andreae, M. O., Rosenfeld, D.** 2008. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth Science Reviews*, 89: 13.
- **Aranami, K. y Tsunogai, S.** 2004b. Seasonal and regional comparison of oceanic and atmospheric dimethylsulfide in the northern North Pacific: Dilution effects on its concentration during winter. *Journal of Geophysical Research*, 109: 15p.
- **Aumont, O., Belviso, S., and Monfray, P.** 2002. Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and dimethylsulfide (DMS) sea surface distributions simulated from a

global three-dimensional ocean carbon cycle model. *Journal of Geophysical Research*, 107(C4): 1-19.

- **Bailey, K., Toole, D. A., Blomquist, B., Najjar, R., Huebert, B., Kieber, D., Kiene, R. P., Matrai, P., Westby, G., y del Valle, D.** 2008. Dimethylsulfide production in Sargasso Sea eddies. *Deep Sea Research, Part II*, 55: 1491-1504.
- **Bange, H.W., Rapsomanikis, S. y Andreae, M.O.** 1996. Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 10: 197–207.
- **Barnard, W. R., Andreae, M. O., Watkins, W. E., Bingemer, H., and Georgii, H. W.** 1982. The flux of dimethylsulfide from oceans to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 87: 8787–8793.
- **Bates, T.S., Lamb, B.K., Guenther, A., Dignon, J., Stoiber, R.E.** 1992. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14: 315-337.
- **Bates, T.S. and Quinn, P.K.** 1997. Dimethylsulfide (DMS) in the equatorial Pacific Ocean (1982 to 1996): Evidence of a climate feedback?. *Geophysical Research Letters*, 24: 861-864.
- **Batool, S.A. y Chuadhry, M.N.** 2008. Municipal solid waste management in Lahore city district, Pakistan. *Waste Manage*, 29: 1971-1981.
- **Baumann K. H., B. Boeckel.** 2013. Spatial distribution of living coccolithophores in the south-western Gulf of Mexico. *J. Micropalaeontol.* 32, 123.
- **Bell, T. G., G. Malin, C. M. McKee, y P. S. Liss.** 2006. A comparison of dimethylsulphide (DMS) data from the Atlantic Meridional Transect (AMT) programme with proposed algorithms for global surface DMS concentrations. *Deep Sea Research, Part II*, 53: 1720–1735.
- **Berdalet E, Llaveria G, Simó R.** 2011. Modulation of dimethylsulfoniopropionate (DMSP) concentration in an *Alexandrium minutum* (*Dinophyceae*) culture by small scale turbulence: a link to toxin production?. *Harmful Algae*, 11: 88–95.
- **Bucciarelli E, Sunda W G.** 2003. Influence of CO₂, nitrate, phosphate, and silicate limitation on intracellular dimethylsulfoniopropionate in batch cultures of the coastal diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Limnology And Oceanography*, 48(6): 2256–2265.

- **Carrion, F.O.** 2014. Tesis Doctoral: Caracterización de una nueva bacteria antártica y estudio de una nueva vía de producción de dimetilsulfuro. Facultad de Farmacia, Departamento de Microbiología y Parasitología Sanitarias, Universidad de Barcelona. 193 pp.
- **Cerdeira, S., N. Melo, F. E. Müller-Karger y R. Pérez.** 2000. Estudio comparativo de la temperatura superficial del mar detectada vía satélite y por mediciones *in situ* al norte de Cuba y NE de la Península de Yucatán. *MAPPING: Revista de Cartográfica, Sistemas de Información Geográfica, Teledetección y Medio Ambiente*. No. 60. España
- **Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae y S. G. Warren.** 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326: 655-661.
- **Chust, G., Allen, J.I., Bopp, L., Schrum, C., Holt, J., Tsiaras, K., Zavatarelli, M, Chifflet, M., Cannaby, H., Dadou, I., Daewel, U., Wakelin, S.L., Machu, E., Pushpadas, D., Butenschon, M., Artioli, Y., Petihakis, G., Smith, S., Garcon, V., Goubanova, K., Le Vu, B., Fach, B.A., Salihoglu, B., Clementi, E. and Irigoien, X.** 2014. Biomass changes and trophic amplification of plankton in a warmer ocean. *Global Change Biology*.
- **Cicerone, R.J., Oremland, R.S.,** 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemistry Cycles*, 2: 299 – 327.
- **Codispoti, L.A., Flagg, C., Kelly, V., Swift, J.H.,** 2005. Hydrographic conditions during the 2002 SBI process experiments. *Deep Sea Research, Part II*, 52: 3199-3226.
- **Curson, A. R. J., Todd, J. D., Sullivan, M. J. & Johnston, A. W. B.** 2011. Catabolism of dimethylsulphoniopropionate: microorganisms, enzymes and genes. *Nature Reviews Microbiology*, 9: 849–859.
- **Dacey, J.W.H., F.A. Howse, A.F. Michaels, and S.G. Wakeham.** 1998. Temporal variability of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Sargaso Sea. *Deep Sea Research*, 45, 2085-2104.
- **De Angelis, M., y C. Lee.** 1994. Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. *Limnology And Oceanography*, 39: 1298–1308.

- **Díaz, A., Vázquez, L., Ventura, F., Galceran, M.T.** 2004. Estimation of Measurement Uncertainty for the Determination of Nonylphenol in Water Using Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction Procedures. *Analytica Chimica Acta*, 506(1):71-80.
- **DiTullio, G.R., y W.O. Smith, Jr.** 1995. Relationship between dimethylsulfide and phytoplankton pigment concentration in the Ross Sea, Antarctica. *Deep-Sea Research*, 42(6): 873-892.
- **Duane C. Yoch.** 2002. Applied and Environmental Microbiology. p. 5804-5815.
- **Duffau, B.E., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L., Soto, M., Aguilera, M. y Sandoval, S.** 2010. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos". Laboratorio Nacional y de Referencia del Instituto de Salud Pública de Chile. Guía Técnica N°1.
- **Elliott, S.** 2009. Dependence of DMS global sea-air flux distribution on transfer velocity and concentration field type. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114: 1-18.
- **EWG-Eurachem Working Group.** 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Laboratory of Government Chemist, Teddington, 2nd Edition. <http://www.eurachem.org/guides/pdf/QUAM2000-1.pdf>
- **Falkowski, P.G., Greene, R.M., Geider, R.J.** 1992. Physiological limitations on phytoplankton productivity in the ocean. *Oceanography*, 5: 84-91.
- **Forristall, G.Z., Schaudt, K.J. and Cooper, C.K.** (1992). Evolution and kinematics of a loop current eddy in the Gulf of Mexico during 1985. *Journal of Geophysical Research*, 97: 2173-2184.
- **Gaarder K. R., G. R. Hasle.** 1971. Coccolithophorids of the Gulf of Mexico. *Bulletin of Marine Science*, 21, 519.
- **González, J.M., Johnston, A.W.B., Vila-Costa, M. & Buchan, A.** 2010. Genetics and Molecular Features of Bacterial Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and Dimethylsulfide (DMS) Transformations. In *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Timmis, K.N. (Ed.) Springer Berlin Heidelberg. Pp. 1201-1211.

- **Goreau, T. J., Kaplan, W. A., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Valois, F. W., y Watson, S. W.** 1980. Production of NO^{-2} and N_2O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen, *Applied and Environmental Microbiology*, 40 (3): 526–532.
- **Haberhauer-Troyer, C., Rosenberg, E. y Grasserbauer, M.** 1999. Evaluation of solid-phase microextraction for sampling of volatile organic sulfur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection. *Journal of Chromatography A*, 848: 305–315.
- **Harada, H., Vila-Costa, M., Cebrian, J., Kiene, R. P.** 2009. Effects of UV radiation and nitrate limitation on the production of biogenic sulfur compounds by marine phytoplankton. *Aquatic Botany*, 90 (1): 37–42.
- **Hasle, G. R.** 1978. Some freshwater and brackish water species of the diatom genus *Thalassiosira* Cleve. *Phycologia*, 17, (3), pp. 263-292.
- **Hernández-Becerril, D. U., J. A. García-Reséndiz, D. A. Salas de León, M. A. Monreal Gómez, M. Signoret-Poillon y J. Aldeco-Ramírez.** 2008. Fracción de nanoplancton en la estructura del fitoplancton en el sur del Golfo de México (abril de 2000). *Ciencias Marinas*, 34(1): 77-90.
- **Holmes, M. E., F. J. Sansone, T. M. Rust, and B. N. Popp.** 2000. Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: An evaluation based on carbon isotopic ratios. *Global Biogeochemical Cycles*, 14:1-10.
- **Hudson, F.** 2004. Sample Preparation and Calculations for Dissolved Gas Analysis in Water Samples Using a GC Headspace Equilibration Technique. *EPA. RSKSOP-175*, Revisión Número 2.
- **IPCC.** 2001. *Climate Change: The Scientific Basis. Cambridge University Press.* Cambridge, UK. 881 p.
- **IPCC.** 2007. *The Scientific Basis. Contribution of Working Group I, II y III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.* 104 p.
- **Jeffrey, S.W., y Humphrey, G.F.** 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls *a*, *b*, *c1* y *c2* in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochemical Physiological Pflanzen*, 167: 191-194.

- **Kampbell, D.H., y Vandegrift, S.A.** 1998. Analysis of dissolved methane, ethane, and ethylene in ground water by a standard gas chromatographic technique. *Journal of chromatographic science*, 36 (5): 253-256.
- **Karl, D. M., y B. D. Tilbrook.**1994. Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*, 368: 732 – 734.
- **Kettle, A.J. y Andreae, M.O.** 2000. Flux of dimethylsulfide from the oceans: a comparison of updated data sets and flux models. *Journal of Geophysical Research*, 105(D22): 793–808.
- **Kiene, R.P., Service, S.K.** 1991. Decomposition of dissolved DMSP and DMS in estuarine waters: dependence on temperature and substrate concentration. *Marine Ecology Progress Series*, 76: 1-11.
- **Kiene y L. J. Linn.** 1999. Filter-type and sample handling affect determination of organic substrate uptake by bacterioplankton. *Aquatic Microbial Ecology*. 17: 311–321.
- **Kiene, R.P. and Linn, L.J.** 2000. Distribution and turnover of dissolved DMSP and its relationship with bacterial production and dimethylsulfide in the Gulf of Mexico. *Limnology and Oceanography*, 45(4), 849-861.
- **Kiene R. P., Linn L. J., Bruton J. A.** 2000. New and important roles for DMSP in marine microbial communities. *Journal of Sea Research*, 43, 209-224.
- **Krüger, O., and H. Graßl.** 2011. Southern Ocean phytoplankton increases cloud albedo and reduces precipitation. *Geophysical Research Letters*, 38.
- **Kudlejova, L., Risticvic, S., Vuckovic, D.** 2007. Solid phase microextraction method development. In *Handbook of Solid Phase Microextraction: SPME* 1st Ed. (ed. Pawliszyn., J.) : 128–171.
- **Lana, A., Bell, T.G., Simó, R., Vallina,S.M., Kettle, A.J., Liss, P.S.** 2011. An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 25: 1-17.
- **Lana, A., R. Simó, S.M. Vallina, and J. Dachs.** 2011b. Re-examination of global emerging patterns in DMS concentration. *Biogeochemistry*.
- **Levasseur, M.** 2011. If Gaia could talk. *Nature Geoscience*, 4, 351-352.

- **Licea, S. and Santoyo, H.** 1991. Algunas características ecológicas del fitoplancton de la región central de la Bahía de Campeche. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México*, 18 (2): 157-167.
- **Licea, S., M. E. Zamudio, R. Luna y J. Soto.** 2004. Free-living dinoflagellates in the southern Gulf of Mexico: report of data (1979-2002). *Phycology Research*, 52: 419-428.
- **Liss, P. S. y Slater, P. G.** 1974. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 247, 181-184.
- **Lovelock, J.E. y Margulis, L.** 1974. Atmospheric homeostasis by and for the biosphere: the Gaia Hypothesis. *Tellus XXVI*, pp. 1-10.
- **Luce, M., Levasseur, M., Scarratt, M. G., Michaud, S., Kiene, R., Lovejoy, C., Gosselin, M., Poulin, M. and Gratton, Y.** 2011. Distribution and microbial metabolism of dimethylsulfoniopropionate and dimethylsulfide during the 2007 Arctic ice minimum. *Journal of Geophysical Research*, 116: 1-8.
- **Malin G. y Kirst, G.O.** 1997. Algal production of dimethylsulfide and its atmospheric role. *Journal of Phycology*, 33: 889-896.
- **Malin, G., M. Steinke.** 2004. Dimethyl sulfide production: what is the contribution of the coccolithophores?, in *Coccolithophores, De: Molecular Process to Global Impact* (Eds H. R. Thiersten and J. R. Young) pp. 127–164 (Springer-Verlag: Berlin).
- **Malmstrom, R. R., Kiene, R. P., Cottrell, M. T., y Kirchman, D. L.** 2004a. Contribution of SAR11 bacteria to dissolved dimethylsulfoniopropionate and amino acid uptake in the North Atlantic Ocean. *Applied and Environmental Microbiology*, 70: 4129–4135.
- **Matrai, P. A., Cooper, D. J. and Saltzman, E. S.** 1996. Frontal enhancement of dimethylsulfide concentrations across a Gulf Stream meander. *Journal of Marine Systems*, 7: 1-8,
- **Martínez-Arroyo, A., A. Benítez-Macías, E. Caetano, V. Magaña.** 2005. DMSP distribution on the Northeast Pacific Warm Pool and its potential role on DMS production and release. *World Resources Review*.

- **Martínez-López, B. and Zavala-Hidalgo, J.** 2009. Seasonal and interannual variability of cross-shelf transport of chlorophyll in the Gulf of Mexico. *Journal of Marine Systems*, 77: 1-20.
- **Meskhidze, N., Nenes, A., Chameides, W.L., Luo, C., Mahowald, N.** 2007. Southern Ocean Productivity: Iron Fertilization From Below. *Global Biogeochemical Cycles*, 21 (2).
- **Mestres, M., Busto, O. and Guasch, B.** (1998): Headspace solidphase microextraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma. *Journal of Chromatography A*, 808: 211–218.
- **Melo, N., Müller-Karger F., Cerdeira, S., Pérez, R., Victoria, I., Cárdenas, P. and Mitrani, I.** 2000. Near-surface phytoplankton distribution in the western Intra-Americas Sea: The Influence of El Niño and weather events. *Journal of Geophysical Research*, 105 (6): 14029-14043.
- **Merino-Virgilio F., Okolodkov Y. B., A. C. Aguilar-Trujillo, J. A. Herrera-Silveira.** 2013. Phytoplankton of the northern coastal and shelf waters of the Yucatan Peninsula, south-eastern Gulf of Mexico, Mexico. *Check List*. 9, 771.
- **Meybeck, M., & Ragu, A.** 1995. River discharges to the oceans: an assessment of suspended solids, major ions and nutrients. UNEP.
- **Morales-Ramírez, Á. J., Elías Rángel-Salinas, Adán Ramírez-López, Héctor J. Dorantes-Rosales.** 2012. Metodología Para El Cálculo De La Incertidumbre En La Determinación De Cobre Por Espectroscopia De Absorción Atómica. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(4), 143-155.
- **Müller-Karger, F.E., Walsh, J.J., Evans, R.H., Meyers, M.B.** 1991. On the seasonal phytoplankton concentration and sea surface temperature cycles of the Gulf of Mexico as determined by satellites. *Journal of Geophysical Research*, 96: 12645–12665.
- **Nevison, C. D., J. H. Butler, and J. W. Elkins.** 2003. Global distribution of N₂O and the ΔN₂O/AOU ratio in the subsurface ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 17 (30): 1-18.

- **Nightingale, P.D.** 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles*, 14: 373-387.
- **Niki, T., T. Fujinaga, M. F. Watanabe and J. Kinoshita.** 2004. Simple determination of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Oceanography*, 60: 913–917.
- **Okolodkov, Y. B.** 2008. Protoperidinium Bergh (Dinophyceae) of the National Park Sistema Arrecifal Veracruzano, Gulf of Mexico, with a key for identification. *Acta Botánica Mexicana*, 84: 93-149.
- **Parra-Toriz, D., M. de L. A. Ramírez-Rodríguez y D. U. Hernández-Becerril.** 2011. Dinoflagelados planctónicos del orden Dinophysiales (Dinophyta) del suroeste del Golfo de México. *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica*, 46, supl. 2: 203-204.
- **Penner, J. E., Quaas, J., Storelvmo, T., Takemura, T., Boucher, O., Guo, H., Kirkevåg, A., Kristjansson, J. E., and Seland,** 2006.: Model ´ intercomparison of indirect aerosol effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 3391–3405.
- **Pérez R, Müller-Karger FE, Victoria I, Melo N, Cerdeira-Estrada S.** 1999. Cuban, Mexican, US reserachers probing mysteries of Yucatan currents. *EOS Transactions American Geophysical Union*, 80: 158–159.
- **Raina, J.B. et al.** (2013). DMSP biosynthesis by an animal and its role in coral thermal stress response. *Nature*, 502: 677–680.
- **Reisch C. R., Stoudemayer M. J., Varaljay V. A., Amster I. J., Moran M. A., Whitman W. B.** 2011. Novel pathway for assimilation of dimethylsulphoniopropionate widespread in marine bacteria. *Nature*, 473: 208–211.
- **Salas-De-León, D.A., Monreal-Gómez, M.A., Signoret, M., Aldeco, J.** 2004. Anticyclonic-cyclonic eddies and their impact on nearsurface chlorophyll stocks and oxygen supersaturation over the Campeche Canyon, Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 109(5): 1-10.

- **Salmerón García, O. y R. Aguirre Gómez. 2003.** Estudio espacio-temporal de la Surgencia de Yucatán y Banco de Campeche, México; a través de imágenes Seawifs, 1999-2000. *GEOS*, 23.
- **Saltzman, E. S. y Cooper, D. J. 1988.** Shipboard measurements of atmospheric dimethylsulfide and hydrogen sulfide in the Caribbean and Gulf of Mexico. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 7: 191–209.
- **Saltzman, E.S., King, D.B., Holmen, K. and Leck, C. 1993.** Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water. *Journal of Geophysical Research*, 98: 16481–16486.
- **Signoret, M. C., C. Built and R. Pérez de los Reyes. 1998.** Patrones de distribución de clorofila-a y producción primaria en aguas del Golfo de México y Mar de Cortéz. *Hidrobiológica* 8: 81-88.
- **Signoret M, Javier A, Barreiro MT. 2006.** Variabilidad de perfiles de clorofila a obtenidos por fluorescencia natural en el oeste y centro del Golfo de México en junio de 1999. *Hidrobiológica* 16: 221– 232.
- **Simó, R., Grimalt, J. O. and Albaigés, J. 1997.** Dissolved dimethylsulphide, dimethylsulphoniopropionate and dimethylsulphoxide in western Mediterranean waters. *Deep Sea Research, Part H* 44: 929-950.
- **Simo, R. y Dachs, J. 2002.** Global ocean emission of dimethylsulfide predicted from biogeophysical data. *Global Biogeochemical Cycles*, 16: 1-9.
- **Simó, R., Pedrós-Alió, C. 1999.** Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethyl sulphide. *Nature*, 402, 396.
- **Spielmeier, A., Pohnert, G. 2012.** Daytime, growth phase and nitrate availability dependent variations of dimethylsulfonylpropionate in batch cultures of the diatom *Skeletonema marinoi*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 413: 121–130.
- **Stefels, J. 2000.** Physiological aspects of the production and conversion of DMSP in marine algae and higher plants. *Journal of Sea Research*, 43: 183-197.
- **Stefels, J. y van Leeuwe, M.A. 1998.** Effects of iron and light stress on the biochemical composition of Antarctic *Phaeocystis* sp. (Prymnesiophyceae).I. Intracellular DMSP concentrations. *Journal of Phycology*, 34(3): 486–495.

- **Stefels, J., Steinke, M., Turner, S., Malin, G., y Belviso, S.** 2007. Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling. *Biogeochemistry*, 83(1–3): 245–275.
- **Stefels, J., Dacey, J. W. H., y Elzenga, J. T. M.** 2009. In vivo DMSP biosynthesis measurements using stable-isotope incorporation and proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Limnology and Oceanography: Methods*. 7: 595–611.
- **Steidinger, K. A., A. M. Faust y D. U. Hernández-Becerril.** 2009. Dinoflagellates (Dinoflagellata) of the Gulf of Mexico. In: Tunnel, J. W. Jr., D. L. Felder & S. A. Earl (eds.). Gulf of Mexico origin, waters, and biota. Vol. 1. Biodiversity. Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies Series. *Texas A&M University Press*. Corpus Christi, USA. pp. 131-154.
- **Steinke M., G. Malin, S. D. Archer, P. H. Burkill, P. S. Liss.** 2002. DMS production in a coccolithophorid bloom: evidence for the importance of dinoflagellate DMSP lyases. *Aquatic Microbial Ecology*, 26: 259.
- **Sunda, W.K., Kieber, D.J., Kiene, R.P., Huntsman, S.** 2002. An antioxidant functions for DMSP and DMS in marine algae. *Nature* 418: 317–320.
- **Sunda W.G., Hardison D.R.** 2008. Contrasting seasonal patterns in dimethylsulfide, dimethylsulfoniopropionate, and chlorophyll a in a shallow North Carolina estuary and the Sargasso Sea. *Aquatic Microbial Ecology*, 53:281-294.
- **Takushi et al.** 2004. Simple determination of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Oceanography*, 60 (5): 913-917.
- **Trevena, A. y Jones, G.B.** 2012, 'DMS flux over the Antarctic sea ice zone'. *Marine Chemistry*, 134-135: 47-58.
- **Turner, S. M., Malin, G., Liss, P.S Harbour, D. S. and Holligan, P.M.** 1988. The seasonal variation of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nearshore waters. *Limnology and Oceanography*, 33: 364-375.
- **Twomey, S.** 1977. The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 34 (7): 1149-1152.

- **Vallina, S. M., and R. Simó.** 2007a. Strong relationship between DMS and the solar radiation dose over the global surface ocean. *Science*, 315(5811): 506–508
- **van der Maarel, Marc J.E.C., Hansen, Theo A.** 1997. Dimethylsulfoniopropionate in anoxic intertidal sediments: a precursor of methanogenesis via dimethylsulfide, methanethiol, and methiolpropionate. *Marine Geology*, 137: 5-12.
- **van Duyl, F.C., Gieskes, W.W.C., Kop, A.J., Lewis, W.E.** 1998. Biological control of short-term variations in the concentration of DMSP and DMS during a Phaeocystis spring bloom. *Journal of Sea Research*, 40: 221–231.
- **Vergara C.** Descripción De Métodos De Recolección Y Conservación De Algas, Herbario de la Universidad de Panamá.
- **Vila-Costa, M., M. J. Pinhassi, C. Alonso, J. Pernthaler, R. Simó.** 2007. An annual cycle of dimethylsulfoniopropionate-sulfur and leucine-assimilating bacterioplankton in the coastal NW Mediterranean. *Environmental Microbiology*, 9: 2451.
- **Walsh, J. J.** 1989. On the Nature of Continental Shelves, 520 pp., *Academic Press* 3, 393-411.
- **Yang, G. P.** 1999. Dimethylsulfide enrichment in the surface microlayer of the South China Sea. *Marine Chemistry*, 66: 215–224.
- **Yang, G. P., Zhang, J. W., Li, L., Qi, J. L.** 2000. Dimethylsulfide in the surface water of the East China Sea. *Continental Shelf Research*, 20: 69.
- **Yang G. P., and S. Tsunogai, S.** 2005. Biogeochemistry of DMS and DMSP in the surface microlayer of the western North Pacific. *Deep-Sea Research*, 52: 553–567.
- **Yang, G-P., Jing, W-W., Kang, Z-Q., Zhang, H-H., Song, G-S.** 2007. Spatial variations of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the surface microlayer and in the subsurface waters of the South China Sea during springtime. *Marine Environmental Research*, 65: 85-97.
- **Yang, G.-P., Zhang, H.-H., Su, L.-P., Zhou, L.-M.** 2009. Biogenic emission of dimethylsulfide (DMS) from the North Yellow Sea, China and its contribution to sulfate in aerosol during summer. *Atmospheric Environment*, 43 (13): 2196-2203.

- **Yang, G.-P., Zhang, H.-H., Zhou, L.-M., Yang, J.** 2011. Temporal and spatial variations of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the East China Sea and the Yellow Sea. *Continental Shelf Research*, 31 (13): 1325-1335.
- **Yang, M., Blomquist, B. W., Fairall, C. W., Archer, S. D., and Huebert, B. J.** 2011. Air-sea exchange of dimethylsulfide in the Southern Ocean: Measurements from SO GasEx compared to temperate and tropical regions. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 116(C4).
- **Yang, M.** 2010. Tesis Doctoral: Dimethylsulfide in the Marine Atmosphere from the Cradle to the Grave. *University of Hawai*. 192 pp.
- **Yassaa, A. Colomb, K. Lochte, I. Peeken, J. Williams.** 2006. Development and application of a headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry method for the determination of dimethylsulfide emitted by eight marine phytoplankton species. *Limnology and Oceanography Methods*, 4: 374–381.
- **Zamudio M. E., S. Licea, R. Luna.** 2013. Relative abundance and distribution of unarmoured dinoflagellate species in the southern Gulf of Mexico, in *Biological and Geological Perspectives of Dinoflagellates* (Eds J. M. Lewis, F. Manet and L. R. Bradley) pp. 233–238 (The Micropaleontological Society Special Publications, Geological Society: London).
- **Zavala-Hidalgo, J., S. L. Morey, J. J. O'Brien.** 2003. Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research*, 108 (C12): 3389.
- **Zavala-Hidalgo, J., B. Martinez-Lopez, A. Gallegos-Garcia, S. L. Morey, J. J. O'Brien.** 2006. Seasonal upwelling on the western and southern shelves of the Gulf of Mexico. *Ocean Dynamics*, 56: 333
- **Zhang, Y.; Liss, S.N. And Allen, D.G.** 2008. Modeling the biofiltration of dimethyl sulfide in the presence of methanol in inorganic biofilters at steady state. *Biotechnology Progress*, 24, (4): 845-851.
- **Zindler, C., Bange, H. W., Marandino, C. A.** 2013. Underway measurements of DMS, DMSP and DMSO during SONNE cruise 202/2

(TRANSBROM). *In Supplement to: Zindler, Cathleen; Bracher, Astrid; Marandino, Christa A; Taylor, B; Torrecilla, Elena; Kock, Annette; Bange, Hermann W (2013): Sulphur compounds, methane, and phytoplankton: interactions along a north-south transit in the western Pacific Ocean. *Biogeosciences*, 10(5): 3297-3311.*