

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

Influencia de las surgencias costeras sobre los niveles de Clorofila *a* en aguas superficiales del Observatorio Costero de Cambio Global en Mazatlán

# **TESIS** QUE PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE: **MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA: Lic. en C. T. Andrea Rebeca Lara Cera

# TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza Instituto de Ciencias del Mar y Limnología **COMITÉ TUTOR:** 

Dra. Rosalba Alonso Rodríguez Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Dr. Francisco Javier Flores de Santiago Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Dr. Raúl Aguirre Gómez Instituto de Geografía Dr. Federico Páez Osuna Instituto de Ciencias del Mar y Limnología **ASESOR EXTERNO:** 

M. en C. León Felipe Álvarez Sánchez Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

Mazatlán, Sinaloa, Mx., noviembre, 2023



Universidad Nacional Autónoma de México



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.



Influencia de las surgencias costeras sobre los niveles de Clorofila *a* en aguas superficiales del Observatorio Costero del Cambio Global en Mazatlán

# **TESIS**

# QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE: MAESTRA EN CIENCIAS EN EL CAMPO DE CONOCIMIENTO DE QUÍMICA ACUÁTICA

PRESENTA: Lic. en C. T. Andrea Rebeca Lara Cera

# TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza Instituto de Ciencias del Mar y Limnología **COMITÉ TUTOR:** Dra. Rosalba Alonso Rodríguez Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Dr. Francisco Javier Flores de Santiago Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Dr. Raúl Aguirre Gómez Instituto de Geografía Dr. Federico Páez Osuna Instituto de Ciencias del Mar y Limnología **ASESOR EXTERNO:** M. en C. León Felipe Álvarez Sánchez Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

Mazatlán, Sinaloa, Mx., noviembre, 2023

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología y al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología.

A mi director de tesis Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza por guiarme en el desarrollo del presente proyecto, por compartir su tiempo y conocimiento conmigo, resolver mis dudas y brindarme un espacio para trabajar.

Al M. en C. León Felipe Álvarez Sánchez por proporcionar y apoyar en la obtención de los datos satelitales y de reanálisis utilizados en este proyecto, así como su asesoría en mis dudas de este trabajo.

A la Dra. Rosalba Alonso Rodríguez por permitirme realizar las mediciones de Clorofila *a* en el Laboratorio de Biotoxinas Marinas, así como el apoyo y tiempo brindado en las recomendaciones y correcciones de la presente tesis. También agradezco a su grupo de trabajo que me apoyo en la logística del laboratorio.

A los miembros del comité conformado por el Dr. Francisco Javier Flores de Santiago, Dr. Raúl Aguirre, Dr. Federico Páez Osuna por contribuir oportunamente con sus conocimientos, experiencia, retroalimentación y tiempo para revisar este trabajo.

Al M. en C. Carlos Alberto Herrera Becerril por compartir el cálculo índice de surgencias costeras y asesorarme con dudas de programación.

Al jefe del Servicio Meteorológico de la Conagua, en Mazatlán Hugo Nordahl Valdez por proporcionar los datos meteorológicos de precipitación.

La presente investigación fue apoyada y financiada por las siguientes instituciones:

- Beca Nacional otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) CVU: 994823.
- Impactos del Cambio Climático y Global en zonas costeras de México, CONACYT PDCPN-2013-01-214349.
- Observatorios costeros y registros ambientales de la acidificación de los mares mexicanos, CONACYT SEMARNAT 278634.
- Hipoxia en los observatorios costeros del cambio global. Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN110518).
- Acidificación en una laguna costera sin aporte fluvial. Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN103721).
- Strengthening Capacities in Marine and Coastal Environments Using Nuclear and Isotopic Techniques. IAEA Technical Cooperation RLA7025. 2020-202.
- Red de Investigación de Estresores Marinos Costeros en Latinoamérica y el Caribe (REMARCO).

El presente trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo técnico de M. en C. Jorge Gerardo Pichardo Velarde, M. en C. Martín Rangel García, M. en C. Ricardo Adrián Martínez Galarza, Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández, Dr. Benjamín Yáñez Chávez, M. en C. Sergio Rendón Rodríguez, M. en C. Roberto Cruz García, Dra. Beatriz Yáñez Rivera, Dra. Marcela Guillermina Fregoso López, M. en C. Libia Hascibe Pérez Bernal y Odette Carolina Hernández Bernal.

El tíempo trae todas las cosas buenas cuando abres tus ojos y escuchas a tu corazón.

# Índice general

Resumen	XI
Abstract	XII
1. Introducción	1
1.1. Surgencias costeras	1
1.1.1. Oxígeno en los sistemas de surgencia	1
1.3. Clorofila a como indicador de biomasa fitoplanctónica	
1.4. El Niño Oscilación del Sur	4
1.5. Observatorios costeros del cambio global y climático	5
1.6. Hipótesis	6
1.7. Objetivos	6
2. Metodología	7
2.1. Área de estudio: entrada del Golfo de California	7
2.2. Medición de Cl- <i>a in situ</i> (Sonda EXO2)	8
2.2.1. Calibración con Rodamina WT	9
2.3. Adquisición de datos	
2.3.1. Datos satelitales	
2.3.2. Datos de reanálisis	
2.3.3. Datos in situ	
2.3.4. Índices ENSO	
2.4. Análisis estadístico de las series de datos	
3. Resultados	
3.1. Calibración de la medida de Clorofila a fluorométrica	
3.2 Comparación de las series de Clorofila a	
3.2.1 Cl-a espectrofotométrica	
3.2.2 Clorofila a satelital y reanálisis	
3.3. Series de tiempo	
3.3.1. Serie de Clorofila <i>a</i> satelital	
3.3.2. SSTGrad	
3.3.3. Índice de surgencia costera	
3.3.4. Índice Mixto	
3.3.5. Serie de oxígeno disuelto	
3.3.6. Serie de precipitación	

3.3.7. Diagrama de presencia	26
3.4. Surgencias	26
3.4.1 Imágenes satelitales	26
3.4.2. Eventos de surgencia	28
4. Discusión	31
4.1. Clorofila <i>a</i> en la bahía de Mazatlán	31
4.1.1. Comparación de medidas <i>in situ</i> de Cl-a	32
4.1.2. Comparación de Clorofila a fluorométrica y satelital	33
4.3. Eventos de surgencia y Cl- <i>a</i>	35
4.3.2. Eventos de surgencia y Cl-a correlacionados	39
4.3.3. Eventos de surgencia y Cl-a no correlacionados	40
4.4. Efectos de ENSO en los niveles de Clorofila- <i>a</i> y surgencias	42
4.4.1. Índices climáticos, Clorofila a y surgencias durante fases frías de ENSO (La Niña)	42
5. Conclusiones	44
5.1. Perspectivas y limitaciones	46
6. Referencias	47
7. Anexos	54
A.1. Scripts (Código)	54
A.1.1. Cálculo serie CUI	54
A.1.2. Cálculo de índice SSTGrad	55
A.2. SSTGrad: polígono y regresiones lineales positivas y negativas	58
A.4. Protocolo de calibración del sensor Total Algae de la sonda EXO2 con dos puntos	62
A.5. Determinación de Clorofila a por el método espectrofotométrico	64
A.6 Eventos de surgencia identificados	67
A.7 Análisis de Ondoleta (Wavelet y Biwavelet)	85

# Índice de figuras

Figura 1. a) Ejemplo de surgencia costera eólica en la corriente de California (Bakun et al., 2015). b)
Espiral de Ekman (Cushman-Roisin y Beckers, 2008)1
Figura 2. Procesos que influyen en el ciclo del O2, modificada de U.S. EPA (2019) 2
Figura 3. a) Principales áreas de surgencias en el mundo (Bakun et al., 2015). b) Distribución de la
saturación de oxígeno (%) a 200 m de profundidad. Las zonas de mínimo de oxígeno (OMZ) están
delimitadas por valores de 20% de saturación, equivalente a concentraciones < 50 $\mu$ mol kg-1 (Rubach
et al., 2017)

Figura 4. Ejemplo de anomalías de SST durante condiciones de ENSO a) El Niño y b) La Niña. Tomada				
de smn.conagua.gob.mx				
Figura 5. El Observatorio Costero del Cambio Global en Mazatlán consta de un transecto con 10				
estaciones. En la estación 01 (boya de recalada) se dispone de un sensor de HOBO de oxígeno y temperatura, y en ella se toman perfiles mensuales de diversas variables (incluyendo Clorofila a) con				
Figura 6. Área de estudio. a) Mazatlán, Sinaloa, entrada del Golfo de California. b) Corrientes				
superficiales del Pacífico mexicano: CC: Corriente de California, TCCD: Domo de Cabo Corrientes,				
MCC: Corriente Costera Mexicana, TTB: Domo de Tehuantepec, CRCC: Corriente Costera de Costa				
Rica (tomada de Gómez-Valdivia et al., 2015)7				
Figura 7. a) Sonda EXO2, b) Sensor de fluorescencia (Algas totales) para cuantificar la Clorofila a 9				
Figura 8. a) Comparación de CI-a medida con la sonda EXO2 y la concentración de rodamina WT en				
soluciones patrón. b) Calibración de los valores registrados de CI-a (antes de la calibración) con los				
valores calculados a partir de los patrones de rodamina WT10				
Figura 9. Serie de Cl-a medida con la sonda EXO2 en la estación 01, Observatorio Costero de Camb				
6				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023 11				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				
Global de Mazatlán, de 2017 a 2023				

Figura 16. Series de Clorofila a satelital, reanálisis e in situ (estación 01, Observatorio Costero del
Cambio Global de Mazatlán) 19
Figura 17. Distribución de CI-a (cuantiles: 2.5%, 50% y 97.5%) determinada con diferentes
metodologías en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán durante el
periodo 2014-2019
Figura 18. Serie de CI-a satelital (MODIS) en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio
Global de Mazatlán
Figura 19. Cl-a satelital en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán. a)
Histograma de frecuencias y b) distribuciones mensuales de 2002-2022 (cuantiles: 2.5%, 50% y
97.5%)
Figura 20. Gradiente de temperatura superficial del mar (SSTGrad) en Mazatlán con datos de MODIS-
AQUA 4 km. La ausencia de datos con STTGrad ~ 0 se debe a que las regresiones no son significativas
(p > 0.05)
Figura 21. Serie de tiempo del Índice costero de surgencia (CUI) con suavización loess (línea roja;
span = 0.05)
Figura 22. Relación de CI-a satelital con diversos índices: SSTGrad y CUI (índices de surgencia), ONI
y MEI (índices ENSO) e Índice mixto. las bandas azules indican eventos Niña de ENSO 24
Figura 23. Serie de saturación de oxígeno de 2014 a 2022 en la estación 01 del Observatorio Costero
del Cambio Global de Mazatlán
Figura 24. Serie de precipitación acumulada por día datos obtenidos de CONAGUA
Figura 25. Diagrama de presencia de datos para las series CUI, CI-a, MEI, ONI, SSTGrad, saturación
de oxígeno y precipitación
Figura 26. Ejemplos imágenes satelitales de Clorofila a: a) y c) identificación de eventos costeros de
alta concentración asociados a la temporada de surgencias, b) afloramientos en verano y d) giros. 27
Figura 27. Ejemplos de la serie de tiempo de SST. Identificación de eventos costeros fríos asociados
a surgencias y giros
Figura 28. Evento de surgencia costera del 3 diciembre 2014 en la estación 01 del Observatorio
Costero de Cambio Global de Mazatlán. a) Series de CI-a satelital, SSTGrad, CUI y saturación de
oxígeno. Correlograma de las series de tiempo: los números dentro de los círculos indican los valores
de p > 0.05 b) antes y c) después del desfase. d), e) y f) Correlaciones cruzadas de series de CUI,
SSTGrad y saturación de oxígeno vs. serie de CI-a

Figura 29. Retraso entre el aumento de Cl-a y a) CUI, b) SSTGrad y c) mínimo de saturación de
oxígeno (OxSat)
Figura 30. Variabilidad de Clorofila a medida durante 100 segundos por fluorometría (EXO2) en la
estación 01 Boya de recalada, 2023-01-12
Figura 31. Perfiles de Cl-a, temperatura y saturación de oxígeno medidos in situ (sonda EXO2),
estación 01 del Observatorios Costeros del Cambio Global de Mazatlán, 3 de marzo de 2021 34
Figura 32. Periodo de sensores activos y de conjuntos de datos combinados. Tomada de Yu et al.
(2023)
Figura 33. Viento en el Golfo de California. 1) Viento superficial durante invierno y verano (tomado de
Lluch-Cota, 2000). 2) Climatología estacional del viento en superficie para a) diciembre- febrero, b)
marzo – mayo, c) junio-agosto y d) septiembre – noviembre (tomado de Parés-Sierra et al., 2003). 37
Figura 34. Climatología anual (2002-2022) del Índice de surgencia costera (CUI), Clorofila a satelital y
gradiente de temperatura superficial (SSTGrad). Se presentan los puntos, un suavizado loess (span =
0.20) y la banda de confianza del 95%
Figura 35. Perfil de CI-a, temperatura y saturación de oxígeno en la estación 01 del Observatorio
Costero del Cambio Global de Mazatlán, 16 de abril de 2021
Figura 36. Febrero de 2016: no correlación de CUI y evento de surgencia. A) Series de tiempo de CI-
a, SSTGrad, CUI y saturación de oxígeno. B) Correlograma de las series de tiempo: los números
dentro de los círculos indican los p-values > 0.05
Figura 37. Serie de precipitación (línea azul) en Mazatlán y Cl-a satelital (línea gris) en la estación 01
del Observatorios Costeros del Cambio Global de Mazatlán
Figura 38. Evento de precipitación (línea azul) y aumento de CI-a (línea gris), estación 01 del
Observatorios Costeros del Cambio Global de Mazatlán
Figura 39 Análisis de ondoleta para las series temporales de a) Clorofila a, b) índice de surgencia
costera (CUI) y c) gradiente de temperatura superficial del mar (SSTGrad) durante el periodo 2002-
2022. La barra de colores indica el poder de las frecuencias
Figura 40. Análisis de ondoleta cruzada entre a) Cl-a y CUI, b) Cl-a y SSTGrad, c) Cl-a y MEI d) Cl-a
y ONI. Las flechas indican las diferencias de fase, cuando se encuentran derecha señalan que las
series se encuentran en fase, y a la izquierda la relación es antifase. La barra de colores indica el

Figura A.2.1. Ejemplo de cálculo del índice SSTGrad para el año 2014-12-21. a) Distribución de SST y el transecto de 120 x 30 km (rectángulo negro) al lado de Mazatlán (punto negro) México, entrada del Golfo de California Datos de MODIS-Aqua, píxel resolución ~4 km. b) Regresión lineal positiva de SST vs. distancia a la costa en un transecto de 30 x 30 km, gradiente frío. c) Regresión lineal negativa 2017-06-11 de SST vs. distancia a la costa en un transecto de 30 x 30 km, gradiente cálido. Cada punto azul es un píxel.

# Índice de tablas

Tabla 1. Concentraciones de patrones de rodamina WT preparados para la calibración del sensor de
Cl-a de la sonda EXO29
Tabla 2. Resumen de las fuentes de datos utilizados en este trabajo. 12
Tabla 3. Sensores utilizados para los datos de reanálisis de GlobColour (GlobColour, 2020)
Tabla 4. Resumen estadístico los modelos de regresión entre datos in situ, satelitales y de reanálisis.
Tabla 5. Eventos de surgencia durante el periodo 2002-2022 y desfases de CI-a respecto a SSTGrad,
CUI y saturación de oxígeno
Tabla 6. Comparación de las técnicas estudiadas para cuantificar Cl-a

# Glosario

CDOM	Materia orgánica disuelta coloreada (Colored Dissolved Organic Matter, por sus siglas en inglés)			
Cl-a	Clorofila a			
CI-a <sub>SAT</sub>	Clorofila a como producto satelital			
CI-a <sub>EXO2</sub>	Clorofila a de la sonda EXO2			
CI-a <sub>LAB</sub>	Clorofila a medida en laboratorio por espectrofotometría			
Cross Wavelet	Análisis de ondoleta cruzada			
CUI	Índice de surgencia costera (Coastal Upwelling Index, por sus siglas en inglés)			
OD	Oxígeno disuelto			
EBUS	Sistema de surgencias de frontera oriental ( <i>Eastern Boundary Upwelling Systems</i> , por sus siglas en inglés)			
ENSO	"El niño" – Oscilación del Sur ( <i>El Niño-Southern Oscillation</i> , por sus siglas en inglés)			
EOS	Sistema de observación de la Tierra ( <i>Earth Observation System</i> , por sus siglas en inglés)			

FLH	Altura de línea de fluorescencia (Fluorescence Line Height, por sus sigleas en inglés)			
GC	Golfo de California			
GSM	Garver, Siegel y Maritorena			
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución ( <i>High-Performance Liquid Chromatography</i> , por sus siglas en inglés)			
loess	Regresión polinómica local ponderada ( <i>Locally Estimated Scatterplot Smoothing</i> , por sus siglas en inglés)			
LWIR	Infrarrojos de onda larga (Large Wavelength Infrared, por sus siglas en inglés)			
MEI	Índice multivariado "El Niño" - Oscilación del Sur ( <i>Multivariate ENSO Index,</i> por sus siglas en inglés)			
MODIS	Espectroradiómetro de imágenes de media resolución (Moderate Resolution			
NASA	Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio ( <i>National Aeronautics</i> and Space Administration, por sus siglas en inglés)			
O <sub>2</sub>	Oxígeno			
OCCG	Observatorios Ccosteros de Ccambio Gglobal			
OMZ	Zona de mínimo de oxígeno (Oxigen Minimum Zone, por sus siglas en inglés)			
ONI	Índice oceánico "El Niño" (Oceanic Niño Index, por sus siglas en inglés)			
p-value	Valor de p			
RMSE	Error cuadrático medio (Root Mean Square Error, por sus siglas en inglés)			
script	Código de programación			
span	Parámetro de suavización de la regresión polinómica local ponderada (loess)			
SST	Temperatura superficial del mar ( <i>Sea Surface Temperature</i> , por sus siglas en inglés)			
SSTGrad	Gradiente de temperatura superficial del mar (Sea Surface Temperature Gradient, por sus siglas en inglés)			
VIIRS	Conjunto de radiómetros de imágenes infrarrojas visibles (Visible Infrared Imaging Radiometer Suite, por sus siglas en inglés)			
Wavelet	Análisis de ondoleta			

# Resumen

La zona costera de la Bahía de Mazatlán, en el Pacífico nororiental mexicano, está asociada a la zona de mínimo de oxígeno de mayor extensión del mundo y es también una zona de surgencia, por lo que es altamente productiva. Durante la temporada de invierno-primavera se presentan surgencias eólicas costeras cuando los vientos del noroeste, que fluyen paralelos a la costa, transportan el agua superficial de la costa hacia mar abierto (transporte de Ekman). El agua subsuperficial provoca una disminución de la temperatura superficial del mar (SST, por sus siglas en inglés) y un aumento en la concentración de nutrientes (fertilización), que causan un incremento de los niveles de Clorofila *a* (Cl-*a*), un indicador de la biomasa fitoplanctónica. Sin embargo, el agua de las surgencias es habitualmente pobre en oxígeno, por lo que las surgencias pueden también causar hipoxia.

En este trabajo se calibró un sensor fluorométrico para la determinación de Cl-*a* y se comparó con otras metodologías empleadas en aguas del Observatorio Costero del Cambio Global (OCCG) en Mazatlán. Mediante el análisis de series de tiempo de Cl-*a*, oxígeno disuelto, temperatura, y productos de información satelital de Cl-*a* y SST, se seleccionaron periodos durante los cuales los máximos de Cl-*a* estaban relacionados con surgencias, y se estudió su vínculo con otras variables ambientales como temperatura superficial, oxígeno disuelto, velocidad del viento y precipitación, y con índices del fenómeno El Niño – Oscilación del Sur (ENSO, por sus siglas en inglés).

Con información satelital se construyó una serie de tiempo diaria de 20 años (2002-2022). Las imágenes satelitales de CI-*a* y SST permitieron identificar visualmente eventos de surgencia en el área cercana a Mazatlán. Los índices de surgencia costera (CUI, por sus siglas en inglés), gradiente de SST (SSTGrad, por sus siglas en inglés), ENSO multivariado (MEI, por sus siglas en inglés) y Niño oceánico (ONI, por sus siglas en inglés) permitieron estudiar la variabilidad de CI-*a* y SST ante la influencia de vientos de noroeste, y la disminución de SST durante condiciones "La Niña". A partir de correlaciones cruzadas de CI-*a* con CUI, SSTGrad y saturación de oxígeno se identificaron 18 eventos de surgencia costera 2002-2022. Confirmamos que el precursor del aumento de CI-*a* es el viento del noroeste, y son simultáneos con la aparición de aguas frías. La principal variabilidad interanual de la Clorofila *a* es causada por ENSO, y sus concentraciones son máximas durante inviernos con condiciones "La Niña".

Palabras clave: Clorofila a, surgencias costeras, hipoxia, series de tiempo, "La Niña"

# Abstract

The coastal zone of Mazatlán Bay, on the northeastern Mexican Pacific, is associated with the largest oxygen minimum zone in the world, and it is also an upwelling area, making it highly productive. During the winter-spring season, coastal wind upwelling occurs when the northwesterly winds, which flow parallel to the coast, transport coastal surface water towards the open sea (Ekman transport). Subsurface water reduces sea surface temperature (SST) and increases the nutrient concentrations (fertilization), which increase Chlorophyll *a* (Chl-*a*) levels, an indicator of phytoplankton biomass. However, upwelling water is usually poor in oxygen, so upwelling can also cause hypoxia.

In this work, a Chl-*a* fluorometric sensor was calibrated and compared with other methodologies used in the Coastal Observatory of Global Change waters in Mazatlán. By analyzing time series of Chl-a, dissolved oxygen, temperature, Chl-*a* and SST satellite information products, periods with Chl-*a* peak levels related to upwelling were selected. Their relationship was studied with other environmental variables such as SST, dissolved oxygen, wind speed, and precipitation, and with indices of the El Niño - Southern Oscillation (ENSO) phenomenon.

A 20 years (2002-2022) daily time series was constructed with satellite information. Satellite images of Chl-*a* and SST allowed to visually identify upwelling events near Mazatlán. The Coastal Upwelling Index (CUI), SST Gradient (SSTGrad), Multivariate ENSO Index (MEI), and Oceanic Niño Index (ONI) allowed us to study the variability of Chl-*a* and SST under the influence of northwesterly winds, and the decrease in SST during "La Niña" conditions. Cross-correlations of Chl-*a* with CUI, SSTGrad, and oxygen saturation allowed to identify 18 coastal upwelling events. We confirmed that the precursor of increasing Chl-*a* levels is northwesterly winds. Maximum Chl-*a* levels occurred from 1 to 6 days after the northwesterly wind maxima and were simultaneous with the onset of cold waters. The main interannual variability of Chlorophyll *a* is caused by ENSO, and its concentrations peak during winter with "La Niña" conditions.

Keywords: Chlorophyll a, coastal upwelling, hypoxia, time series, "La Niña"

# 1. Introducción

# 1.1. Surgencias costeras

Las surgencias (upwelling en inglés) son procesos oceanográficos de movimientos ascendentes de agua subsuperficial (aguas frías, densas, pobres en oxígeno y generalmente ricas en nutrientes) hacia la superficie (Kämpf y Chapman, 2016; Pisoni et al., 2014). Existen diferentes tipos de surgencias: costeras, topográficas, por remolinos y por vientos a gran escala y eólicas. En el presente trabajo nos enfocamos en la observación y estudio de surgencias eólicas costeras, que ocurren cuando los vientos fluyen paralelos a la costa (en el hemisferio norte de norte a sur) y, debido al transporte de Ekman, transportan agua de la costa hacia mar abierto. El agua superficial desplazada es remplazada por aguas de mayor profundidad (subsuperficiales), provocando una disminución de la SST (Figura 1; Bakun et al., 2015; Lara-Lara et al., 2008). El bombeo vertical de aguas subsuperficiales hacia la zona fótica permite que los nutrientes (N:P:Si; Alonso-Rodríguez, 2004) estén disponibles para la fotosíntesis (Bakun et al., 2015), y esto puede conducir a una alta productividad biológica (Pisoni et al., 2014). De hecho, la productividad primaria de los sistemas costeros relacionados con surgencias sostiene grandes pesquerías globales, un importante recurso económico (Benazzouzab et al., 2014). Sin embargo, el agua de las surgencias también es habitualmente pobre en oxígeno, y en algunos casos las surgencias están asociadas a zonas de hipoxia, que limita o impide el desarrollo de vida aeróbica (Millero, 2013).

Las principales zonas de surgencia costeras están presentes en los bordes de las corrientes orientales a los océanos Pacífico y Atlántico (Figura, 3.a; Bakun *et al.*, 2015), también denominadas sistemas de surgencia de frontera oriental (EBUS, por sus siglas en inglés; Bakun *et al.*, 2015; Chavez y Messié 2009). El Océano Pacífico cuenta con importantes zonas de surgencias costeras, y también se presentan en el Golfo de California (Lara-Lara *et al.*, 2008).



Figura 1. a) Ejemplo de surgencia costera eólica en la corriente de California (Bakun et al., 2015). b) Espiral de Ekman (Cushman-Roisin y Beckers, 2008).

# 1.1.1. Oxígeno en los sistemas de surgencia

La disponibilidad de oxígeno disuelto (OD) es esencial para la vida marina, con excepción de algunos microorganismos. La solubilidad del oxígeno atmosférico es mayor a temperaturas menores, por lo que las concentraciones de OD en aguas superficiales de latitudes más altas son mayores que en aguas cercanas al ecuador, y dependen de la época del año. Los niveles de OD se ven afectados por numerosos procesos físicos y bioquímicos (Figura 2) como el continuo intercambio de oxígeno con la atmosfera (aireación), fotosíntesis producida por el fitoplancton, respiración y degradación de materia

orgánica, y surgencias (Kämpf y Chapman, 2016). La fotosíntesis puede aumentar localmente las tasas de producción de OD, lo que puede resultar en su sobresaturación y desgasificación a la atmósfera. Alternativamente, la respiración aeróbica puede consumir OD y conducir a su reducción severa (hipoxia) o incluso a la anoxia (Petsch, 2014). Altas tasas de producción primaria producen altos flujos de materia orgánica cuya descomposición reduce las concentraciones de OD en la columna de agua (Canfield, 2006). El transporte de masas de agua con la circulación oceánica también afecta a la distribución de OD. Por ejemplo, los hundimientos de masas de agua son responsables del transporte de OD a zonas más profundas (Libes, 2011), mientras que las surgencias transportan masas de agua profundas, empobrecidas en OD, hacia la superficie. El porcentaje de saturación suele ser útil en el estudio de los factores que provocan hipoxia porque indica la concentración de oxígeno en relación con la esperada en equilibrio con la atmósfera (Altieri y Diaz, 2019).

En los océanos existen áreas conocidas como zonas de mínimo de oxígeno (OMZ, por sus siglas en inglés), donde de manera natural y permanente la concentración de OD es < 20 µmol kg<sup>-1</sup> debido a la degradación de la materia orgánica durante su hundimiento hacia el fondo del océano (Rubach *et al.*, 2017). Las OMZ contienen aguas hipóxicas, e incluso anóxicas, y se encuentran aproximadamente entre 100 m y 800 m de profundidad (Paulmier *et al.*, 2008; Rubach *et al.*, 2017). Las OMZ se encuentran en las regiones del Golfo de Arabia, Benguela, África Noroeste y Pacífico Este (Figura 3.a), desde Chile hasta México (Figura 3.b). Frente a las costas del Pacífico mexicano se encuentra la OMZ de mayor extensión geográfica del mundo, con concentraciones de OD por debajo de 3 µmol kg<sup>-1</sup>, pero es de las menos estudiadas. Conocer y estudiar las zonas de surgencia relacionadas a las OMZ es importante porque su interacción puede limitar el hábitat de organismos aeróbicos, lo que se ve reflejado en las pesquerías, de gran relevancia económica en la región (Rubach *et al.*, 2017; Stramma *et al.*, 2008).

Las OMZ son distintas de las zonas "muertas", que se forman principalmente debido a la eutrofización, causada por la entrada excesiva de nutrientes de origen terrestre (como la escorrentía de zonas agrícolas o la entrada de aguas residuales). Los nutrientes estimulan el crecimiento excesivo de algas en la superficie del agua, que al morir se hunden y son degradadas consumiendo oxígeno, agotando así el oxígeno disuelto en el agua (Rubach et al., 2017), necesario para una vida marina saludable (NOAA, 2023).



Figura 2. Procesos que influyen en el ciclo del O<sub>2</sub>, modificada de U.S. EPA (2019).



Figura 3. a) Principales áreas de surgencias en el mundo (Bakun et al., 2015). b) Distribución de la saturación de oxígeno (%) a 200 m de profundidad. Las zonas de mínimo de oxígeno (OMZ) están delimitadas por valores de 20% de saturación, equivalente a concentraciones < 50  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> (Rubach et al., 2017).

#### 1.3. Clorofila a como indicador de biomasa fitoplanctónica

Las comunidades fitoplanctónicas son las principales productoras primarias del medio marino y probablemente del mundo (Chen *et al.*, 2021; Petsch, 2014). Son la base de las redes tróficas marinas y, a través de la fotosíntesis, son responsables del 50-80 % de la producción de oxígeno en los océanos (Chen *et al.*, 2021; NOAA, 2023). La fotosíntesis es el proceso por el cual las plantas, algas, cianobacterias y bacterias fotosintéticas convierten la energía lumínica en energía química. Ésta se lleva a cabo en los cloroplastos, donde la luz es absorbida por pigmentos fotosintéticos como la clorofila, molécula principal del proceso (Ulveland, 2021). La energía absorbida es utilizada para alimentar una serie de reacciones químicas, conocidas como el ciclo de Calvin-Benson (Kämpf y Chapman, 2016), que convierten moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en glucosa y O<sub>2</sub>.

La Clorofila se divide en 5 categorías (*a, b, c, d* y *f*) que poseen la misma estructura, pero difieren en algunos grupos funcionales de la molécula. Esta diferencia se ve reflejada en la absorción de fotones, principalmente correspondientes a longitudes de onda visible. Por ejemplo, las clorofilas *b, c1* y *c2* absorben una gama más amplia de longitudes de onda que el resto, lo que les permite a capturar mayor energía solar, y muestran un ligero corrimiento en los picos de absorción en cada tipo de clorofila. La presencia de diferentes categorías de clorofila depende del grupo taxonómico de fitoplancton (Jeffrey *et al.*, 1997). La Cl-*a* es la más común y absorbe principalmente luz azul y roja (Ulveland, 2021).

La concentración de pigmentos fotosintéticos es utilizada para estimar la concentración de biomasa fitoplanctónica. Su firma espectral puede permitir estimar la presencia de grupos específicos de algas (Harris *et al.*, 2020) y proporciona información sobre la condición trófica de estuarios, aguas costeras y oceánicas (Boyer *et al.*, 2009). Jeffrey y Humphrey (1975) cuantificaron la respuesta de la absorbancia de la clorofila para diferentes grupos de fitoplancton y propusieron ecuaciones para calcular las concentraciones de diferentes clorofilas (*a, b, c1, c2*) en poblaciones mixtas de fitoplancton. Estas mediciones aportan información valiosa sobre el estado ambiental marino y sobre el ciclo del carbono oceánico.

La Cl-a se encuentra presente en todos organismos fotosintéticos (Jeffrey *et al.*, 1997; Kirk,1983) y constituye aproximadamente el 1-2% del peso seco de algas planctónicas (APHA, 2005). La concentración de Cl-a varía en función de factores ambientales como la temperatura, luz y

3

nutrientes. Por ejemplo, la concentración máxima de clorofila puede observarse en el periodo de máxima insolación diurna y mostrar grandes variaciones a lo largo del día. Además, las algas pueden observarse en parches como resultado del viento y procesos de mezcla horizontal y vertical (De la Lanza *et al.*, 2019).

La Cl-*a* puede ser medida mediante distintas metodologías. La determinación por espectrofotometría se basa en la medida de la absorción por una solución de Cl-*a* a determinadas longitudes de onda. Con la técnica fluorométrica se excitan con luz los electrones de la molécula y se detecta la radiación fluorescente emitida. Otro método que permite estimar la concentración de Cl-*a* y su distribución en aguas superficiales es con radiómetros operados desde lanchas, buques oceanográficos o sistemas de percepción remota como drones, aviones e incluso satélites artificiales (Petsch, 2014).

La distribución de Cl-*a* en la columna de agua no es homogénea. Por ejemplo, las surgencias, que transportan nutrientes de aguas subsuperficiales a la zona fótica, pueden causar eutrofización costera de manera natural (Alonso-Rodríguez, 1998) y máximos de Cl-*a* subsuperficial. La respuesta de la biomasa fitoplanctónica a los eventos de surgencia costera depende de los siguientes factores (Kämpf y Chapman, 2016):

- Condiciones ambientales: temperatura, radiación solar, concentración de nutrientes en las aguas de la plataforma y profundidad de la capa de mezcla (Park *et al.*, 2011).
- Intensidad y duración de la surgencia: condiciones del viento, procesos de mesoescala (giros, filamentos, ondas atrapadas a la costa), limitación de nutrientes e interacción con OMZs.
- Dinámica de la red alimentaria, incluida la interferencia humana, como la emisión de nutrientes y la pesca.

Los florecimientos de fitoplancton se desarrollan generalmente de 5 a 10 días posteriores a la formación de una surgencia en zonas templadas, una vez que los vientos se han relajado y la parte superior de la columna de agua se ha estabilizado (Kämpf y Chapman, 2016). En la bahía de Mazatlán se han observado retrasos en periodos de 1 día a más de un mes (Cortés-Altamirano *et al.*, 2019), si bien se observan eventos de mareas rojas ante la manifestación de vientos dominantes del noroeste después de 4 a 9 días (Alonso-Rodríguez, 1998).

Los sistemas de surgencia tienen gran importancia biológica y ecológica global, pero muchas zonas costeras del mundo carecen de observaciones *in situ* con suficiente resolución espacio-temporal para detectar y analizar estos eventos. Una forma de abordar el problema es utilizar herramientas de percepción remota, como las imágenes de satélite, que nos permiten obtener información de variables como la temperatura y la Clorofila *a* en la superficie de los océanos. En otros casos se recurren a datos de reanálisis (combinación de datos históricos y modelos numéricos) como el viento (Miller *et al.*, 2005).

# 1.4. El Niño Oscilación del Sur

El fenómeno El Niño - Oscilación del Sur (ENSO) es causado por una oscilación acoplada del sistema océano-atmósfera en el Pacífico tropical. Es parte fundamental de la variabilidad del sistema climático, pues presenta fuertes fluctuaciones interanuales que pueden causar severos efectos regionales e incluso mundiales. ENSO se caracteriza principalmente por la variabilidad de las anomalías climáticas de variables como la circulación de los vientos alisios, la SST y la profundidad de la termoclina (Figura 4; Sheinbaum, 2003). Este fenómeno se presenta en ciclos de 2 a 7 años (Bi *et al.*, 2022; Hanley *et al.*, 2003) y ENSO tiene tres fases: cálida (El Niño), fría (La Niña), y neutral (condiciones normales).

Durante eventos de El Niño los vientos se debilitan y la SST aumenta, mientras que en condiciones de La Niña ocurre lo contrario (Hanley *et al.*,2003; Kosuky y Higgins, 2004).





# 1.5. Observatorios costeros del cambio global y climático

Ante los cambios globales que ha experimentado el planeta durante las últimas décadas a causa de la actividad humana, se han adoptado diferentes estrategias. En México, uno de los objetivos de los Observatorios Costeros del Cambio Global (OCCG) es identificar los cambios que se producen en zonas costeras de México a través de series temporales de variables ambientales como SST, OD, pH y Cl-*a* (Sánchez-Cabeza *et al.*, 2019). En el OCCG de Mazatlán (Figura 5) se estudia la manifestación de surgencias costeras en la Estación 01 (Boya de recalada, ~ 2 km desde la línea de costa) desde diversos enfoques, como la disminución de la temperatura (Lara-Cera, 2021), la generación de eventos de hipoxia (Herrera-Becerril *et al.*, 2022) y el aumento de los niveles de CO<sub>2</sub> (Martínez-Galarza, 2020).

Si bien las aguas subsuperficiales aportadas por las surgencias pueden ser pobres en OD, los nutrientes aportados pueden causar florecimientos fitoplanctónicos, que aumentan la concentración del oxígeno disuelto. Por otra parte, el OD en la columna de agua puede disminuir durante el proceso de respiración por los consumidores y descomponedores, que utilizan la materia orgánica para alimentar sus procesos metabólicos (Libes, 2011). No se ha estudiado aún la influencia de eventos de surgencia en el OCCG sobre los niveles de Cl-*a* y el balance final de oxígeno debido a estos procesos.

5



Figura 5. El Observatorio Costero del Cambio Global en Mazatlán consta de un transecto con 10 estaciones. En la estación 01 (boya de recalada) se dispone de un sensor de HOBO de oxígeno y temperatura, y en ella se toman perfiles mensuales de diversas variables (incluyendo Clorofila a) con una sonda multiparamétrica EXO2.

# 1.6. Hipótesis

Debido al transporte de Ekman, los vientos del noroeste favorecen las surgencias costeras en las estaciones del OCCG de Mazatlán. Las surgencias aportan a la superficie aguas subsuperficiales enriquecidas en nutrientes que pueden favorecer el aumento de la biomasa fitoplanctónica, reflejado en una elevación de los niveles de Clorofila *a*, con algún retraso. El análisis y comparación de series temporales de variables ambientales (Clorofila *a*, temperatura superficial, oxígeno disuelto y viento) permitirán confirmar que los máximos de Clorofila *a* son causados por surgencias eólicas y se puede cuantificar el retraso con el que ocurren.

# 1.7. Objetivos

Evaluar la influencia de los eventos de las surgencias costeras eólicas en el área marina cercana al OCCG en Mazatlán sobre los niveles de Cl-*a* durante el periodo 2002-2022.

# **Objetivos particulares:**

- Comparar las concentraciones de CI-*a* determinadas mediante espectrofotometría, fluorometría, imágenes satelitales y datos de reanálisis.

6

- Identificar eventos de surgencia a través de imágenes satelitales de temperatura superficial del mar y concentración de CI-a.
- Estudiar la correlación de CI-a superficial con la intensidad del viento y la temperatura, y cuantificar su retraso.
- Determinar los efectos de ENSO sobre la variabilidad interanual de Cl-a.

# 2. Metodología

# 2.1. Área de estudio: entrada del Golfo de California

El área de estudio se encuentra ubicada frente a la zona costera de Mazatlán (Figura 6), en la entrada del Golfo de California (GC). El GC es un mar semicerrado del Pacífico nororiental con comunicación al sur con el Océano Pacífico a través de una boca de 222 km de ancho; cuenta con una longitud de 1,203 km y una anchura media de 92 km (Roden y Emilsson, 1979). Se encuentra entre dos zonas áridas: la península de Baja California al oeste, y los estados de Sonora y Sinaloa al este, por lo que es una gran cuenca de evaporación (Álvarez-Borrego, 1983). Las características hidrográficas del GC conducen a una alta productividad primaria. A bajas profundidades se encuentran aguas con bajo contenido de oxígeno y alto contenido de nutrientes por lo que se requiere poca energía para que los nutrientes lleguen a la zona eufótica (Broullón *et al.*, 2023).



Figura 6. Área de estudio. a) Mazatlán, Sinaloa, entrada del Golfo de California. b) Corrientes superficiales del Pacífico mexicano: CC: Corriente de California, TCCD: Domo de Cabo Corrientes, MCC: Corriente Costera Mexicana, TTB: Domo de Tehuantepec, CRCC: Corriente Costera de Costa Rica (tomada de Gómez-Valdivia et al., 2015).

La entrada del GC está ubicada en una zona de transición tropical-subtropical, lo que genera un ambiente atmosférico y oceanográfico complejo que influye en la distribución de sus propiedades fisicoquímicas (Álvarez-Sánchez *et al.*, 1978). La SST en Mazatlán varía entre 23-25 °C de noviembre a mayo mientras que el resto de año oscila entre 29-30 °C (Mee *et al.*, 1985). Las temperaturas atmosféricas máximas en verano llegan a 32 °C y las mínimas en invierno a 15 °C (Sánchez-Cabeza *et al.*, 2022). Las altas tasas de evaporación en el GC son responsables de una alta salinidad en superficie (Lavín *et al.*, 1997). En esta región convergen tres masa de agua: el Agua de la Corriente

de California (ACC) llega a una profundidad máxima de 150 m, tiene una salinidad  $\geq$  34.5 ups y una temperatura entre 12-18 °C; el Agua del Golfo de California (AGC) posee salinidad  $\geq$  35 ups y temperatura superior a 12 °C, y se ubica en los primeros 100 metros de profundidad; la máxima intrusión del Agua Tropical Superficial (ATS) se da en verano, y su salinidad y temperatura son mayores a 35 ups y 18 °C, respectivamente (Lavín y Marinone, 2003).

La circulación oceánica está gobernada por distintos procesos oceanográficos (Gómez *et al.*, 1999). Durante invierno y primavera, el AGC es transportada hacia el sur y en verano la corriente costera mexicana transporta el ATS hacia el norte (Portela *et al.*, 2016). Debido a que la zona está bordeada por cadenas montañosas y a la estacionalidad del monzón de América del Norte, los vientos del GC soplan principalmente desde el NO durante el invierno y la primavera, causando florecimientos fitoplanctónicos durante el invierno en el lado este, incluyendo la Bahía de Mazatlán (Alonso-Rodríguez y Ochoa, 2004), y se favorece la presencia de agua fría de la Corriente de California (Godínez *et al.*, 2010). La abundancia de fitoplancton tiende a aumentar desde la boca hasta el interior del Golfo (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991). En la figura 6.b se muestran las principales corrientes superficiales presentes en el Pacífico mexicano.

#### 2.2. Medición de CI-a in situ (Sonda EXO2)

La fluorometría es una técnica de análisis óptico que permite cuantificar concentraciones de compuestos orgánicos y es muy sensible para analizar clorofila (Carlson ySimpson,1996). Habitualmente se utiliza un fluorómetro, en el que electrones de la molécula de interés se excita con luz de una longitud de onda específica. Cuando los electrones regresan a su estado fundamental emiten energía en forma de fluorescencia (Lakowicz, 2006), con longitudes de onda características de la molécula. El fluorómetro consta con un detector que registra la intensidad a una longitud de onda específica, o bien proporciona un espectro de emisión. En el caso de la fluorescencia *in vivo* se utiliza el método de fluorometría para obtener evaluaciones en tiempo real (Browling *et al.*, 2016). En el caso de las algas y cianobacterias, la fluorescencia se origina a partir de una pequeña proporción de la luz absorbida por los organismos, que a su vez se ven afectados por variaciones en el régimen de luz y procesos fotoquímicos como la fotosíntesis (Rousso *et al.*, 2021). El exponer la Cl-*a* a luz azul, emite fluorescencia en la región roja del espectro (Carlson y Simpson,1996).

La sonda multiparamétrica EXO2 (Figura 7.a) es una herramienta que permite adquirir información de diversas variables como Cl-*a*, temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y turbidez a través de diferentes sensores acoplados a la sonda. Para la medida de Cl-*a* se empleó el sensor de fluorescencia de dos canales denominado Algas totales (*Total Algae*; Figura 7.b). Mediante un haz de luz azul (470 ± 15 nm) se excita la molécula de Cl-*a*, y un haz de luz naranja (590 ± 15 nm) excita la ficocianina, un pigmento característico de las cianobacterias y algunas algas rojas, que absorbe luz y transfiere energía a la clorofila, por lo que la flourescencia es detectada a la misma longitud de onda (685 ± 20 nm). El rango de medición de Clorofila *a* es de 0-400 µg L<sup>-1</sup>. Este sensor se puede calibrar con una solución colorante de rodamina WT (trazador de agua) o con una solución con concentración conocida de Cl-*a* (EXO, 2016).



Figura 7. a) Sonda EXO2, b) Sensor de fluorescencia (Algas totales) para cuantificar la Clorofila *a*.

#### 2.2.1. Calibración con Rodamina WT

La rodamina WT 20% solución en agua CAS: 37299-86-8 es una molécula artificial orgánica fluorescente y soluble en agua (Watson, 1981; Runkel, 2015). Es utilizada como trazador químico en sistemas acuáticos ya que permite monitorear la dinámica de las corrientes. La rodamina WT es utilizada para calibrar el sensor de CI-*a* porque existe una relación directa entre su fluorescencia y la concentración de CI-*a* a una temperatura dada (EXO, 2016). En operación rutinaria, la sonda puede ser calibrada con un blanco y una solución de concentración conocida de rodamina WT.

Para verificar la linealidad de la respuesta del sensor de Cl-*a*, se realizó una calibración con 10 diluciones de rodamina WT (Tabla 1) a partir de una disolución estándar con una concentración inicial de 625 µg L<sup>-1</sup> a una temperatura de 25 °C, empleando como diluyente agua desionizada. La preparación de la disolución estándar y los patrones de rodamina (Anexo 7.A.2) se realizaron en ausencia de luz para evitar su degradación. Con cada disolución, se llenó la copa de calibración de la sonda hasta ~ 400 mL, se introdujeron los sensores de Clorofila *a* y de temperatura y se registraron datos cada segundo durante 100 s. Los datos fueron descargados a una computadora portátil, fueron leídos y tratados con un *script* en R (R Core Team, 2022) en el entorno RStudio (Posit team, 2023).

En primer lugar, se inspeccionó la calibración original del sensor a través de una regresión lineal entre la Cl-*a* detectada y la señal esperada con las soluciones de rodamina WT, pigmento que fluoresce a 582 nm (Baek *et al.*, 2019). Finalmente, se calibró la sonda a través de una regresión lineal entre la concentración de rodamina WT y la Cl-*a* registrada por la sonda EXO2 (Figura 8.a).

Concentraciones de la c Clorofila <i>a</i>	alibración Rodamina	Volumen de rodamina añadida*
(µg L-1)	(µg L-1)	(µL)
0	0	0
2	20	100
4	40	200
6	60	300
8	80	401
10	100	501
20	200	1002
30	300	1502
40	400	2003
50	500	2504

g

Tabla 1. Concentraciones de patrones de rodamina WT preparados para la calibración del sensor de CI-a de la sonda EXO2.

<sup>t</sup> Concentración de la solución inicial: 625 µg L<sup>-1</sup>

Posterior a la calibración de la sonda, se corrigieron los datos de CI-*a in situ* medidos por la sonda EXO2 (antes de la calibración) con los datos de CI-*a* calculados a partir de la concentración de rodamina WT (Figura 8.b). La ecuación de calibración fue:

$$Cl - a_{calibrada} = (1.09 \pm 0.08) + (0.993 \pm 0.003) Cl - a_{registrada}$$
 (1)

con  $R^2 = 0.999$ . Esta ecuación fue empleada para corregir los datos históricos de CI-*a* en la estación 01 (Figura 9). A partir de esta calibración, se implementó en el laboratorio la calibración mensual de dos puntos con rodamina WT.

El límite de detección permite conocer la concentración mínima del analito para ser detectado por una técnica mientras que el límite de cuantificación es el nivel más bajo en el cual el desempeño es aceptable para una aplicación típica (Magnusson y Örnemark, 2014). En este trabajo se calcularon estos límites siguiendo las recomendaciones de Eurachem (Magnusson y Örnemark, 2014) y fueron LD=0.02 µg L<sup>-1</sup>, LC=0.07 µg L<sup>-1</sup>.



Figura 8. a) Comparación de CI-a medida con la sonda EXO2 y la concentración de rodamina WT en soluciones patrón. b) Calibración de los valores registrados de CI-a (antes de la calibración) con los valores calculados a partir de los patrones de rodamina WT.



Figura 9. Serie de CI-a medida con la sonda EXO2 en la estación 01, Observatorio Costero de Cambio Global de Mazatlán, de 2017 a 2023.

Para futuras calibraciones, se midieron los patrones de rodamina WT mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 555 nm (Figura 10.a). La ecuación de calibración ( $R^2 = 0.9997$ ) fue:

$$rodamina (\mu g L^{-1}) = (14.4 \pm 1.4) + (5016 \pm 31) absorbancia (2)$$

Utilizando los valores de Cl-*a* de los patrones de rodamina WT, la calibración de Cl-*a*, asumiendo la ausencia de interferencias es:



$$Cl - a (\mu g L^{-1}) = (1.4 \pm 0.1) + (508 \pm 3) absorbancia (3)$$

Figura 10. a) Regresión lineal entre absorbancia y concentración de rodamina WT, b) regresión lineal entre concentración de Clorofila a y absorbancia.

11

# 2.3. Adquisición de datos

En el presente estudio se compiló una base de datos oceánicos y atmosféricos en el OCCG de Mazatlán. Los datos se obtuvieron de mediciones *in situ* (con sondas oceanográficas y muestras de agua), datos satelitales y datos de reanálisis (Tabla 2). El periodo de tiempo para este estudio comprende de los años 2002 a 2022. Las series de tiempo tienen longitudes temporales, frecuencias de muestreo y resoluciones espaciales diferentes. Las variables utilizadas en el presente trabajo fueron Cl-*a*, SST, esfuerzo del viento y los índices climáticos MEI y ONI.

Nombre	Тіро	Variable	Longitud temporal	Frecuencia de medición
MODIS- AQUA	Satelital	Cl-a	2002-07-04 - 2020-12-31	1 día
MODIS- AQUA	Satelital	SST	2002-07-04 - 2020-12-31	1 día
Copernicus	Reanálisis	Cl-a	2014-01-01 -2018-11-30	1 día
Copernicus	Reanálisis	Viento CUI	2002-07-04 – 2019-12-31	30 minutos*
GlobColour	Reanálisis	Cl-a	2014-01-01 -2018-10-31	1 día
Estación 01	<i>In situ</i> sonda EXO	Cl-a	2017-03-28-2020-09-02	1 mes aprox.
HOBO	In situ (sonda)	Saturación de	2014-01-30-2021-08-25	30 minutos*
		oxígeno y SST		
CONAGUA	In situ	Precipitación	2002-01-01-2019-12-31	1 hora**

Tabla 2. Resumen de las fuentes de datos utilizados en este trabajo.

\* Promediado a 1 día.

\*\* Sumatoria de 1 día.

# 2.3.1. Datos satelitales

Los datos satelitales proceden de un espectroradiómetro de imágenes de media resolución, sensor remoto conocido como MODIS (por sus siglas en inglés), a bordo del satélite Aqua (originalmente conocido como EOS PM) de la NASA. El satélite transita una órbita subpolar con periodicidad diaria. Para la observación del color del océano, el sensor tiene 9 bandas de 405 a 877 nm. El producto de Cl-*a* utilizado es (MODISA Level-3 Standard Mapped Image; NASA, 2018), calculado con el algoritmo OCx, una relación empírica entre mediciones *in situ* de Cl-*a* y las proporciones de bandas de azul a verde detectadas por los sensores remotos (Hu *et al.*, 2019). Los datos descargados de <u>https://oceandata.sci.gsfc.nasa.gov</u> cubren el periodo desde 2002-07-04 hasta 2021-12-31 (NASA, 2018), y poseen una resolución espacial de 4 km.

Para el análisis de temperatura se descargó un producto SST de nivel L3 con periodicidad diaria. El algoritmo empleado se basa en mediciones por infrarrojo tomadas donde la atmósfera es relativamente transparente a una longitud de onda larga de 11  $\mu$ m. El valor (°C) corresponde a la capa superficial térmica del océano, de < 1 mm de espesor (NASA, 2023).

Dado que una de las características de las surgencias costeras es la presencia de agua más fría hacia la costa, los datos de SST de MODIS-Aqua fueron utilizados para calcular un índice de surgencia costera a partir del gradiente de temperatura superficial (SSTGrad; Lara-Cera, 2021). Para ello, se definió un polígono (anchura 30 km, longitud 120 km, ~ 200 pixeles, Figura A.2.1.a) perpendicular a la línea de costa de Mazatlán. Para cada píxel del polígono se calculó la distancia a la costa. De las gráficas de SST en función de la distancia, se concluyó que la mayor pendiente se produce en los primeros 30 km, por lo que SSTGrad se calculó como la pendiente de STT en función de la distancia hasta 30 km de la costa (~60 pixeles) (Lara-Cera, 2021; Herrera-Becerril *et al.,* 2022).

### 2.3.2. Datos de reanálisis

#### Copernicus

Se utilizó el producto de reanálisis de *Copernicus Marine Service* (Copernicus, 2020), programa europeo para la observación y el monitoreo de la Tierra. El reanálisis combina observaciones históricas (satelitales e *in situ*) y utiliza modelos numéricos para generar información de diferentes variables. De esta forma, el reanálisis proporciona una descripción completa de los cambios en el océano con el tiempo. Se descargó la variable de la concentración de Cl-a del producto *GLOBAL\_REANALYSIS\_BIO\_001\_029* (Copernicus, 2021), el cual brinda datos de Cl-a, nitrato, fosfato, silicato, oxígeno disuelto y producción primaria neta (Perruche, 2018). Tiene una resolución espacial de ~25 km (0.25 ° x 0.25 °) y cuenta con 50 niveles de profundidad, de los que se utilizó el nivel 1 (0.5 m), el más cercano a la superficie.

Para estimar el CUI, se utilizaron datos del producto *WIND\_GLO\_WIND\_L4\_REP\_-OBSERVATIONS\_012\_006*, del *Copernicus Marine Service* (<u>http://marine.copernicus.eu;</u> Copernicus, 2020). El producto incorpora datos de viento de observaciones remotas (radiómetros y escaterómetros satelitales) y del reanálisis ERA-Interim (Bentamy, 2018). Los datos se proporcionan con una periodicidad de 6 horas. Para comparar estadísticamente las series se realizaron promedios diarios y, en el caso de la resolución espacial, el píxel de viento contiene el área de cálculo de SSTGrad (30 km x 30 km) y el pixel de CI-a de la Boya de recalada (4 km x 4 km).

# GlobColour

*GlobColour* proporciona datos continuos de variables marinas. Fusiona la información de diferentes sensores (Tabla 3) para mejorar la cobertura espacial y temporal, y reducir el ruido de los datos (GlobColour, 2020.a), el tamaño de pixel es de 4 km x 4km y la resolución temporal de un día. Las técnicas de fusión son promedio simple, promedio ponderado y modelo GSM modelo de Garver, Siegel y Maritorena (Maritorena y Siegel, 2005). En este trabajo se utilizó la variable Cl-*a* con el método GSM (GlobColour, 2020.b), el cual utiliza las reflectancias normalizadas para las longitudes de onda originales del sensor. El método asume que la concentración de fitoplancton en el agua de mar domina sobre las partículas inorgánicas, lo cual pudiera no ser en días con lluvias intensas en verano. El algoritmo para calcular la concentración de Cl-*a* depende del sensor del cual se obtienen los datos. Si bien los algoritmos tienen ligeras variaciones, tienen características espectrales y funcionales semejantes. En el caso de GlobColour, los datos MODIS AQUA y VIIRS NPP son tratados con el algoritmo OC3v5 (Tabla 3; GlobColour, 2020.a).

Sensor	Resolución	Periodo temporal	Algoritmo
SeaWiFS	4 km	1997-09-04 -2010-12-11	OC4v5
MERIS	1 km	2002-04-08-2012-04-08	OC4Me
MODIS AQUA	1 km	2002-07-03-Presente	OC3v5
VIIRS NPP	1 km	2012-01-02-Presente	OC3v5
OLCI-A	1 km	2016-04-25-Presente	OC4Me
VIIRS JPSS-1	1 km	2017-11-29-Presente	OC3v5
OLCI-B	1 km	2019-03-25-Presente	OC4Me

Tabla 3. Sensores utilizados para los datos de reanálisis de GlobColour (GlobColour, 2020).

## 2.3.3. Datos in situ

#### Sonda Multiparamétrica EXO2

Los valores *in situ* de Cl-*a* fueron obtenidos con el sensor *Total Algae* la sonda EXO2. El monitoreo de Cl-*a* en el OCCG de Mazatlán incluye la realización de medidas cada segundo durante 60 s en agua superficial (0.5 m) a lo largo de un transecto de 10 estaciones, desde la entrada de la bahía de Mazatlán hasta la cabeza del estero de Urías (Figura 5). Además, en la estación 01 se obtuvo un perfil vertical de hasta 30 m de profundidad con resolución de 1 m, En todos los casos, se obtuvieron, entre otros, temperatura y oxígeno disuelto. En este trabajo se utilizaron los datos de Cl-*a* superficial de la estación 01, obtenidos con periodicidad aproximadamente mensual desde el año 2017.

#### Sonda HOBO U-26

Los datos de alta frecuencia (30 min) de saturación de oxígeno se obtuvieron con un sensor autónomo HOBO U26-001 de bajo costo instalado a una profundidad de ~ 5 m en la estación 01 (Figura 6; Herrera-Becerril, 2020). Este sensor utiliza una señal óptica inversamente proporcional a la concentración de OD, es decir si la señal es intensa la concentración es baja (Onset Computer Corporation, 2012). Los datos comprenden el periodo del 2014 a 2022. En este trabajo se construyó una serie temporal de los promedios diarios de los valores de saturación de oxígeno.

#### Precipitación

Los datos de precipitación (frecuencia = 1 hora) se obtuvieron de la estación de CONAGUA en Mazatlán (Nordahl-Valdez, comunicación directa). Para este trabajo, se calculó la precipitación acumulada diaria durante el periodo 2002-2022 con un *script* en R (función *sum*).

#### Determinación de CI-a por espectrofotometría

Se colectaron mensualmente muestras de agua con una botella horizontal (Van-Dorn) a 0.5 m de profundidad. La extracción y determinación de Clorofila *a* se basa en su extracción con acetona y medida mediante espectrofotometría UV-VIS (Strickland y Parsons, 1972; Anexo 7.A.4). La cuantificación de Cl-*a* se basa en la medida de la absorbancia a ciertas longitudes de onda, para obtener las concentraciones a través de la ley de Lambert y Beer (Li *et al.*, 2012).

Las muestras de agua se filtraron (filtros de fibra de vidrio Whatman GF/F 47 mm, 0.7  $\mu$ m). La Cl-*a* fue extraída con acetona (90%), que fue almacenada en refrigeración por 24 horas. Posteriormente se centrifugó 20 minutos a 4000 rpm y se midieron las absorbancias a 630, 647 y 664 nm. Las concentraciones de Cl-*a* se determinaron a través de las ecuaciones propuestas por Jeffrey y Humphrey (1975). Esta técnica es adecuada en concentraciones > 0.2  $\mu$ g L<sup>-1</sup> (límite de detección: Strickland y Parsons, 1972). Para concentraciones cercanas a 0.1  $\mu$ g L<sup>-1</sup> la técnica recomendada es la fluorometría (Strickland y Parsons, 1972).

# 2.3.4. Índices ENSO

Existen diferentes índices climáticos utilizados para identificar eventos ENSO, basados en variables atmosféricas y oceánicas. El índice ONI es un promedio móvil de la anomalía de SST durante 3 meses en la región Niño 3.4 (5 ° N – 5 ° S, 120 ° –170 ° W; Figura 11; NOAA, 2017). La anomalía se calcula en referencia al promedio de 30 años, que se recalcula cada 5 años. Se consideran condiciones Niño (o Niña) cuando la anomalía es mayor (o menor) a 0.5 °C durante 5 temporadas superpuestas consecutivas. El índice MEI evalúa conjuntamente las anomalías de diferentes variables atmosféricas y oceánicas en el Pacífico Tropical ( $30^{\circ}$ S -  $30^{\circ}$ N /  $100^{\circ}$ E -  $70^{\circ}$ W): presión al nivel del mar, componente zonal y meridional del viento de superficie, SST y radiación de onda larga saliente. Se descargaron

los datos mensuales de ONI (<u>https://psl.noaa.gov/data/correlation/oni.data</u>) y MEI (<u>https://psl.noaa.gov/enso/mei/</u>) de 2002 a 2022 de la página de la NOAA. Debido a la suavidad de las series temporales (datos mensuales), para este trabajo se obtuvieron valores diarios a través de interpolación lineal.



Figura 10. Área de monitoreo de las Zonas Niño. La región Niño 3.4 corresponde a la zona 5 °N - 5 °S / 170 °O - 120 °O. Reproducido de NOAA (2017).

# 2.4. Análisis estadístico de las series de datos

El periodo de tiempo de estudio para la serie de CI-*a* satelital abarcó loa años 2002-2022. Ante la ausencia de datos por presencia de nubes, se utilizó el software estadístico R para realizar interpolar los datos. Las series mensuales de ENSO (MEI y ONI) se interpolaron a un día para obtener la misma resolución temporal.

Para conocer la distribución estadística de los datos se utilizaron diagramas de cajas, pues la media aritmética nos permite conocer solo una parte del comportamiento de variables climáticas (Trewin, 2007). Para una mejor descripción de las distribuciones se utilizaron los cuantiles 2.5, 50 (mediana) y 97.5%. La estadística básica, correlaciones, regresiones y gráficos de los datos fueron realizados con el lenguaje estadístico R (R Core Team, 2022).

Para estudiar la relación entre variables, calibrar la sonda EXO2 (y corregir datos previamente no calibrados) se emplearon regresiones lineales (Zar, 2010). Para conocer la relación entre los datos de Cl-a *in situ,* satelital y reanálisis, se obtuvieron además los valores de R, R<sup>2</sup>, el valor de la significancia estadística, la pendiente y la RSME.

Para suavizar las series de datos (por ejemplo, en el caso de SSTGrad y CUI) se utilizó una regresión polinómica local ponderada (loess). Esta técnica calcula el ajuste en cada punto con las observaciones próximas a partir de un polinomio que utiliza mínimos cuadrados ponderados con la distancia. El parámetro de suavización del polinomio (span, en inglés) indica la fracción de puntos utilizados, y valores mayores del span suavizarán más el modelo de regresión (Cleveland *et al.*, 1992; Zuur *et al.*, 2009).

Para identificar surgencias costeras y su relación con otras variables (CUI, SSTGrad, CI-*a* y saturación de oxígeno) se graficaron eventos durante invierno y primavera, en donde se espera un incremento de CUI, SSTGrad, CI-a, y una disminución en la saturación de oxígeno. Para cada evento (18 en total), se realizó un correlograma de las 4 variables, que permite ver simultáneamente las correlaciones y su significancia estadística. También se realizaron correlaciones cruzadas para

encontrar el grado de semejanza entre una serie temporal y una versión desplazada temporalmente para calcular su desfase temporal (donde ambas series muestran su máxima correlación). Finalmente, se realizó un nuevo correlograma corrigiendo el desfase de las series.

El análisis de ondoleta (wavelet, en inglés) permite descomponer una función en un conjunto de ondas en el espacio tiempo-periodo, con el fin reconocer la periodicidad observada en las señales de un fenómeno a lo largo del tiempo (Weng y Lau, 1994). Se realizó el análisis de ondoleta para la serie de Cl-a, CUI y SSTGrad, para identificar la periodicidad de las diferentes series temporales y fenómenos asociados a las surgencias costeras. Este análisis también puede realizarse para dos series mediante el análisis de ondoleta cruzada (*cross-wavelet, en inglés*) permite identificar la potencia de las señales en ambas series a lo largo del periodo y tiempo. Esto permite identificar series de tiempo que responden a forzamientos similares. El análisis presente fue empleado para estudiar las correlaciones de las periodicidades de la Cl-a con cada las otras variables (CUI, SSTGrad, MEI, ONI, saturación de oxígeno).

# 3. Resultados

# 3.1. Calibración de la medida de Clorofila a fluorométrica

Durante la calibración del sensor fluorométrico de Cl-*a* de la sonda EXO2 se obtuvieron concentraciones (Cl- $a_{EXO}$ ) para 10 disoluciones de diferentes concentraciones de rodamina WT. Se observó una excelente linealidad entre la concentración de rodamina WT y la señal medida con la sonda EXO2 antes de la calibración (R<sup>2</sup> = 0.9999; Figura 8.a), que a su vez permitió calibrar la Cl-*a* registrada con anterioridad a la calibración (ecuación E.1.). Esta calibración permitió obtener datos calibrados para realizar las comparaciones de con datos *in situ* de laboratorio y satelitales.

# 3.2 Comparación de las series de Clorofila a

# 3.2.1 Cl-a espectrofotométrica

Además de las medidas con la sonda EXO2, se determinó la concentración de Cl-*a in situ* en laboratorio utilizando el método espectrofotométrico (Strickland y Parsons, 1972) en muestras de agua de mar del OCGC de Mazatlán desde noviembre de 2021 hasta marzo de 2023 (Figura 12). Los límites de detección y cuantificación de la Cl-*a* fueron LD = 0.63  $\mu$ g L<sup>-1</sup> y LC = 2.10  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, superiores a los obtenidos con el sensor fluorométrico de la sonda EXO2.

Si bien el comportamiento de las concentraciones de Cl-*a in situ* es similar (las medianas de ambas distribuciones son próximas), las concentraciones obtenidas por el método espectrofotométrico (laboratorio) son mayores a la detectadas por el fluorométrico (sonda EXO; Figura 13.a). La correlación entre ambas metodologías (Figura 13.b) es alta y significativa ( $R^2 = 0.82$ , p < 0.05) pero la pendiente (b = 0.43) es lejana al valor esperado (b = 1), sugiriendo que la señal fluorométrica subestima la concentración real de Cl-*a* en muestras *in situ* medidas en laboratorio por espectrofotometría.



Figura 11. Series de CI-a en la estación 01 del Observatorio Costeros del Cambio Global de Mazatlán por los métodos espectrofotométrico y fluorométrico (EXO2). Las líneas sólidas indican los límites de determinación, y las líneas punteadas indican los límites de cuantificación.



Figura 12. Comparación de la distribución de las medidas espectrofotométricas (LAB) y fluorométricas (EXO2) de Cl-a, en la estación 01 (Boya de recalada). a) Los bordes inferiores, medio y superiores de los rectángulos representan los cuantiles: 2.5%, 50% y 97.5% de las distribuciones. b) Regresión lineal entre las medidas en diversas estaciones del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán.

#### 3.2.2 Clorofila a satelital y reanálisis

Para evaluar la calidad de los datos de los diferentes productos de Cl-*a* utilizados, se estudió la relación entre la medida de Cl-*a*<sub>SAT</sub> de MODIS con los datos de reanálisis de GlobColour y Copernicus (Figura 14.a). Los datos de MODIS y GlobColour mostraron una correlación significativa positiva y un alto

coeficiente de determinación ( $R^2 = 0.81$ ). Sin embargo, no hubo correlación significativa en el caso de Copernicus, por lo que se descartó su uso (Figura 14.b).

Si bien no es objetivo de este trabajo validar los productos satelitales, se compararon los datos de MODIS y GlobColour con los datos *in situ* fluorométricos superficiales en estación 01 del OCCG de Mazatlán. La correlación entre los datos *in situ* y MODIS mostró un coeficiente de determinación significativo (R<sup>2</sup> = 0.74; Figura 15.a), pero la raíz del error cuadrático (RMSE) es relativamente alto (Tabla 4) debido a que la Clorofila *a* satelital subestima las medidas *in situ*. La correlación entre las medidas *in situ* y los datos de GlobColour no son significativos (Figura 15.b). Es importante resaltar que el número de observaciones disponibles para la estación 01 es aún bajo, y que en el caso de presencia de nubes, MODIS y GlobColour no proporcionan información. En la Tabla 4 se muestra un resumen estadístico de las correlaciones entre los datos *in situ*, satelitales y reanálisis.



Figura 13. Comparación de Clorofila a satelital (MODIS) y de reanálisis para a) GlobColour, y b) Copernicus.



Figura 14. Regresión lineal de CI-a in situ en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán con a) MODIS y b) GlobColour.

Series de CI-a	R	R <sup>2</sup>	р	Pendiente	RMSE (μg L <sup>-1</sup> )
MODIS vs. GlobColour	0.90	0.81	< 0.05	0.87	0.18
MODIS vs. Copernicus	-0.01	0.001	0.7	ns	Ns
In situ vs. MODIS	0.86	0.74	< 0.05	1.7	2.60
In situ vs. GlobColour	-0.14	0.02	0.6	ns	Ns

Tabla 4. Resumen estadístico los modelos de regresión entre datos in situ, satelitales y de reanálisis.

ns: no significativo

#### 3.3. Series de tiempo

En la Figura 16 se muestran las series de tiempo de los datos de Cl-*a in situ,* satelital y de reanálisis en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán. Se puede observar un ciclo anual de Cl-*a*: el máximo se observa en invierno (noviembre a mayo), mientras que en verano (junio a octubre) se observa un mínimo (Figura 19.b). Los máximos para la serie de MODIS y GlobColour son de ~  $4.5 \ \mu g \ L^{-1}$ , mientras que los valores *in situ* superan los 5  $\mu g \ L^{-1}$ .

En la Figura 17 se presentan las distribuciones de los datos de Cl-*a* de MODIS, Globcolour e *in situ* (EXO2). Si bien la mediana de Cl-*a* fluorométrica es de 1.07 µg L<sup>-1</sup>, en el caso de MODIS y GlobColour son inferiores (0.33 y 0.29 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente). El tercer cuantil (97.5%) es sensiblemente superior para la sonda EXO2 (~ 6 µg <sup>L-1</sup>) que para MODIS y GlobColour (~2 µg L<sup>-1</sup>). La dispersión de los datos observados es mayor para las medidas *in situ*.



*Figura 15. Series de Clorofila a satelital, reanálisis e in situ (estación 01, Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán).* 



Figura 16. Distribución de CI-a (cuantiles: 2.5%, 50% y 97.5%) determinada con diferentes metodologías en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán durante el periodo 2014-2019.

#### 3.3.1. Serie de Clorofila a satelital

Para la serie de Clorofila *a* satelital se extrajeron los datos de las imágenes satelitales del píxel más cercano a la estación 01 desde 2002-07-06 hasta 2021-12-31 (Figura 18). Los huecos en la información se deben principalmente a presencia de nubes. La Figura 19.a muestra la distribución de frecuencias para los datos de Cl-*a*, donde se observa que la mayor frecuencia de concentraciones está en el intervalo de 0.2-0.3  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de toda la serie. Para concentraciones mayores a 10  $\mu$ g L<sup>-1</sup> se tiene menos de 0.1% de los datos, que corresponden a la temporada de invierno de 2006 y 2011 (>60  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) y 2008, 2012, 2018 y 2021 (>50  $\mu$ g L<sup>-1</sup>).

Se obtuvieron los promedios mensuales (para 20 años) mediante un diagrama de cajas para los datos de Cl-*a* durante el periodo de 2002-2022 (Fig. 19.b). La mediana más alta (2.5  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) se obtuvo para el mes de marzo, mientras que la más baja ocurrió en julio (0.3  $\mu$ g L<sup>-1</sup>). El cuantil del 97.5% es mayor durante los meses de invierno y primavera, llegando a valores de ~35  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, mientras que en verano es de solo 2  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, confirmado una mayor concentración de Cl-*a* en invierno-primavera que en verano.



Figura 17. Serie de CI-a satelital (MODIS) en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán.



*Figura 18. Cl-a satelital en la estación 01 del* Observatorio Costero del Cambio Global *de Mazatlán. a) Histograma de frecuencias y b) distribuciones mensuales de 2002-2022 (cuantiles: 2.5%, 50% y 97.5%).* 

#### 3.3.2. SSTGrad

Una de las características de los eventos de surgencia costera es la presencia de agua fría subsuperficial cercana a la costa, que puede ser identificada mediante un análisis espacio-temporal a través de series de tiempo. Para identificar y monitorear este tipo de fenómenos se construyó una serie de tiempo con información extraída de imágenes satelitales (MODIS) con las que se estimó el gradiente de temperatura (SSTGrad; Figura 20) como la pendiente de las regresiones lineales de las distribuciones suavizadas (loess con span = 0.05) entre SST y distancia a la costa a lo largo de un transecto perpendicular (30 x 30 km) a la costa en Mazatlán, suavizadas (Lara-Cera, 2021). Los valores positivos de SSTGrad indican un gradiente frío desde la costa (Figura A.2.1.a), es decir que las aguas costeras son más frías. La variabilidad anual muestra valores positivos durante la temporada de surgencias invierno-primavera y valores negativos (aguas costeras más cálidas) durante el verano.


Figura 19. Gradiente de temperatura superficial del mar (SSTGrad) en Mazatlán con datos de MODIS-AQUA 4 km. La ausencia de datos con STTGrad ~ 0 se debe a que las regresiones no son significativas (p > 0.05).

#### 3.3.3. Índice de surgencia costera

El índice de surgencia costera (CUI, m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m <sup>-1</sup> de costa; Bakun, 1973) estima el transporte de Ekman por el efecto del viento paralelo a la costa:

$$CUI = \frac{\tau}{\rho \, agua \, de \, mar \, f} \, 100 \tag{4}$$

donde  $\rho_{agua \ de \ mar} = 1,025 \ \text{kg} \ \text{m}^3$  es el promedio de la densidad del agua de mar, *f* es el parámetro de Coriolis y  $\tau$  es componente del esfuerzo de viento paralelo a la costa en el punto (23.0625 N, -106.4375 O). Los valores positivos de CUI son indicadores de un transporte hacia afuera de la costa (que causan surgencia), mientras que los valores negativos indican hundimiento (Herrera-Becerril *et al.*, 2022). El índice se suavizó (*loess* con *span* = 0.05; Figura 21). El máximo CUI (2011-02-04) fue de 264 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m <sup>-1</sup> y el mínimo (2017-09-01) de -446 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m <sup>-1</sup>. La curva suavizada mostró máximos de ~ 50 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m <sup>-1</sup> y mínimos de ~ -10 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m<sup>-1</sup>, si bien la mayor parte del tiempo CUI fue positivo.



Figura 20. Serie de tiempo del Índice costero de surgencia (CUI) con suavización loess (línea roja; span = 0.05).

## 3.3.4. Índice Mixto

Con el fin de identificar eventos de surgencia eólicos en temporadas ENSO en la fase fría (La Niña), se ideó y construyó un índice mixto a partir de la serie mensual de ONI (indicador oceánico) y la serie de CUI suavizada (- ONI x CUI). Este índice presenta valores máximos con condiciones de surgencia eólica (vientos del noroeste) en condiciones Niña (ONI negativo, que justifica el uso del signo negativo) (Figura 22). Efectivamente, el Índice mixto muestra valores positivos los años 2005-2006, 2007-2009, 2010-2012 y 2017-2018, con valores máximos los años 2007-2008, 2010-2011 y 2011-2012, que fueron eventos fríos (Niña) de especial intensidad. Por otra parte, los valores negativos se presentaron los años 2002-2003, 2005-2006, 2006-2007, 2009-2010 y 2015-2016, con valor mínimo el año 2015-2016 debido a la presencia de una fuerte fase cálida de ENSO y vientos provenientes del Norte. El índice mixto tiene una correspondencia directa de sus valores positivos con los periodos de máxima Cl-a (Figura 22).



Figura 21. Relación de CI-a satelital con diversos índices: SSTGrad y CUI (índices de surgencia), ONI y MEI (índices ENSO) e Índice mixto. las bandas azules indican eventos Niña de ENSO

## 3.3.5. Serie de oxígeno disuelto

La serie *in situ* de oxígeno se extiende de 2014 a la actualidad, si bien no es continua debido a diversas causas (pérdida del sensor, desaparición de la plataforma de anclaje y averías). Los datos fueron

promediados diariamente para obtener una resolución similar a otras series. La Figura 23 muestra eventos de sobresaturación (> 100%) e hipoxia (< 20%; Libes, 2011). Algunos eventos de hipoxia ocurren en invierno y primavera, y se han atribuido a surgencias (Herrera-Becerril *et al.*, 2022). Los datos de saturación de oxígeno resultan útiles para identificar eventos de surgencia eólica, que aportan aguas subsuperficiales pobres en oxígeno, y estudiar su relación con la CI-*a*. Además, pueden manifestar máximo debidos al aumento de la fotosíntesis durante florecimientos algales.



Figura 22. Serie de saturación de oxígeno de 2014 a 2022 en la estación 01 del Observatorio Costero del Cambio Global de Mazatlán.

## 3.3.6. Serie de precipitación

La serie de precipitación diaria comprende desde el año 2002 hasta finales de 2020 (Figura 24). Los eventos de precipitación se presentan casi exclusivamente durante verano y otoño. Se observa un máximo de precipitación en el año 2016 de más de 300 mm día<sup>-1</sup> de lluvia acumulada, pero el resto de los años los máximos son próximos a 100 mm día<sup>-1</sup>. Sin embargo, durante invierno y primavera con menor ocurrencia e intensidad se llegan a presentar precipitaciones (< 50 mm día<sup>-1</sup>) que a su vez puede tener efecto en los niveles la Cl-*a* por un aporte de nutrientes por escorrentía en la temporada de surgencias.



Figura 23. Serie de precipitación acumulada por día datos obtenidos de CONAGUA.

## 3.3.7. Diagrama de presencia

Dado que las series de datos presentan diferentes resoluciones temporales, inicio y término de medición, así como huecos a lo largo del tiempo, se utilizó un gráfico de presencia de datos (Figura 25) para identificar las series útiles para estudiar diversos aspectos de este trabajo. Los índices ENSO, ONI y MEI poseen una resolución mensual y no presentan ausencias. La serie de CUI es prácticamente continua, a excepción de un mes a finales del año 2020. En el caso de las series de Cl-*a* y SSTGrad se observan espacios debido a la presencia de nubes o fallos del satélite. Para obtener series satelitales continuas se realizaron interpolaciones lineales. Los datos de saturación de oxígeno comienzan en el año 2014 y presentan prolongadas ausencias de datos (hasta año y medio), que se descartaron para algunos análisis.



Figura 24. Diagrama de presencia de datos para las series CUI, CI-a, MEI, ONI, SSTGrad, saturación de oxígeno y precipitación.

## 3.4. Surgencias

## 3.4.1 Imágenes satelitales

A partir de imágenes satelitales diarias de SST y Cl-a de MODIS se generaron series de tiempo (videos). Una evaluación cualitativa de esta información permitió observar fenómenos de mesoescala como giros (ciclónicos y anticiclónicos), surgencias y afloramientos, y permitieron percibir su duración y extensión espacial. La serie de SST (Figura 27) permitió visualizar la presencia de agua más fría en invierno, atribuible a la circulación oceanográfica y la irradiación solar, así como la presencia de surgencias generadas durante los meses de invierno debido a la presencia de agua más fría cercana a la costa (Figura 27.a). Durante la temporada de invierno, se observaron florecimientos fitoplanctónicos asociados a surgencias (Figura 26.a), y su extensión desde la costa hacia mar



adentro. También se observaron giros ciclónicos (Figura 27.c), que generan un ascenso de agua fría hacia la superficie (Gómez *et al.*, 2008).

Figura 25. Ejemplos imágenes satelitales de Clorofila a: a) y c) identificación de eventos costeros de alta concentración asociados a la temporada de surgencias, b) afloramientos en verano y d) giros.



Figura 26. Ejemplos de la serie de tiempo de SST. Identificación de eventos costeros fríos asociados a surgencias y giros.

## 3.4.2. Eventos de surgencia

En este trabajo se identificaron 18 eventos de surgencia de invierno-primavera durante el periodo 2002-2022. En la Tabla 5 se muestran las fechas iniciales y finales para cada evento, que tuvieron una duración de 1 a 7 días. Para cada evento se realizó un análisis de correlación entre las variables Cl-*a*, CUI, SSTGrad y saturación de oxígeno (OxSat).

En la Figura 28.a se presenta un evento de 16 días ocurrido el diciembre de 2014. Al inicio del evento (14 de diciembre) CUI muestra valores de 20 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m<sup>-1</sup>, aumentan hasta un máximo el 20 de diciembre (110 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m<sup>-1</sup>) para disminuir hasta valores próximos a cero el 26 de diciembre. La serie de Clorofila *a* muestra un comportamiento similar, con valores aumentando progresivamente desde el 14 de diciembre hasta el 21 de diciembre (8 µg L<sup>-1</sup>), y disminuyendo hasta valores superiores a los iniciales del periodo. La gran similitud con SSTGrad confirma que el aumento de Cl-*a* es debido a un evento de surgencia inducido por el viento. Como es de esperar en una surgencia, la presencia de aguas subsuperficiales pobres en oxígeno provoca una disminución del DO hasta una saturación

de 82% el 21 de diciembre, coincidente con el máximo de SSTGrad. Por otra parte, la clorofila, a través de la fotosíntesis, genera oxígeno que sobresatura el oxígeno disuelto hasta una saturación de 105% el 23 de diciembre. Finalmente, el agua superficial se equilibra con la concentración de oxígeno atmosférica (saturación de oxígeno ~100%) 3 días después.

Para todos los eventos seleccionados se estudió el retraso del máximo de CI-*a* con CUI (índice de viento), SSTGrad y OxSat (indicadores de surgencia) a través de correlaciones cruzadas (Figura 28 y Tabla 5). En el evento del 21 de diciembre de 2014, los coeficientes de correlación de CI-*a* con SSTGrad y saturación de oxígeno no mostraron retraso, y en el caso del CUI se observó un retraso de tan solo un día. En la Figura 28.b se muestra un correlograma de las variables durante este evento. Se observa una alta correlación positiva entre CI-*a* y SSTGrad, menor correlación con CUI, y una correlación negativa con la saturación de oxígeno. La corrección del retraso causa una mejora en las correlaciones.

Inicio del	Fin del	Desfase Cl-a y	Desfase Cl-a	Desfase Cl-a
evento	evento	SSTGrad	y CUI	y OxSat
10/02/2004	21/02/2004	0	-1	
29/10/2005	05/11/2005	-3	-2	
15/11/2005	26/11/2005	2	-2	
20/03/2006	02/04/2006	-2	-5	
20/04/2007	05/05/2007	-6	-6	
17/03/2008	31/03/2008	1	-3	
07/02/2009	21/02/2009	1	0	
21/11/2010	07/12/2010	-1	-3	
03/11/2011	14/11/2011	0	-1	
14/11/2011	04/12/2011	0	-3	
19/03/2012	27/03/2012	1	-4	
11/04/2012	20/04/2012	-3	-4	
02/03/2014	09/03/2014	1	-1	0
10/03/2014	21/03/2014	-3	-1	0
14/12/2014	27/12/2014	0	-1	0
03/03/2015	13/03/2015	-2	-4	0
26/02/2021	13/03/2021	-7	-2	-2
13/03/2021	22/03/2021	-4	-5	-5

Tabla 5. Eventos de surgencia durante el periodo 2002-2022 y desfases de CI-a respecto a SSTGrad, CUI y saturación de oxígeno.



Figura 27. Evento de surgencia costera del 3 diciembre 2014 en la estación 01 del Observatorio Costero de Cambio Global de Mazatlán. a) Series de CI-a satelital, SSTGrad, CUI y saturación de oxígeno. Correlograma de las series de tiempo: los números dentro de los círculos indican los valores de p > 0.05 b) antes y c) después del desfase. d), e) y f) Correlaciones cruzadas de series de CUI, SSTGrad y saturación de oxígeno vs. serie de CI-a.

Los retrasos entre las series de CI-*a* y CUI fueron de 0 a 5 días (Figura 29.a), con una mediana de -2.5 días, es decir que el máximo de CI-*a* es precedido por CUI en unos 2.5 días. En el caso de la serie SSTGrad y CI-*a* el retraso ocurre en promedio solo medio día antes, y son prácticamente coincidentes con el oxígeno disuelto.



Figura 28. Retraso entre el aumento de CI-a y a) CUI, b) SSTGrad y c) mínimo de saturación de oxígeno (OxSat).

## 4. Discusión

## 4.1. Clorofila a en la bahía de Mazatlán

Los niveles de Cl-*a* varían debido a diversos procesos oceanográficos, como las surgencias, ENSO, estructuras de mesoescala que influyen en la profundidad de la capa mixta (filamentos, meandros, remolinos, etc. (Herrera-Cervantes *et al.*, 2010), aportes de nutrientes de agua de ríos (Nava-Fernández, 2023) y aguas residuales (Alonso–Rodríguez *et al.*, 2000; 2004). Para estudiar la variabilidad de Cl-*a* en la zona de estudio se utilizaron diversas estrategias: la medida por fluorometría, con un sensor de la sonda EXO2, y por espectrofotometría, además del uso de datos satelitales y de reanálisis.

En este trabajo se realizó la calibración del sensor de Cl-*a* de la sonda EXO2 con rodamina WT, una solución con propiedades fluorescentes y bajo riesgo de interferencias (Ulveland, 2021). La calibración mostró una excelente linealidad ( $R^2 = 0.999$ ) y se utilizó para calcular los datos *in situ* de Cl-*a* utilizados en este trabajo. El uso de esta sonda permite observar la variabilidad temporal de alta frecuencia (del orden de segundos) de los niveles de Cl-*a in situ* (Figura 30).



Figura 29. Variabilidad de Clorofila a medida durante 100 segundos por fluorometría (EXO2) en la estación 01 Boya de recalada, 2023-01-12.

#### 4.1.1. Comparación de medidas in situ de CI-a

La determinación de Cl-*a* es una técnica relativamente compleja por lo que organismos internacionales han contribuido con protocolos recomendados y verificados. De hecho, la técnica espectrofotométrica ha sufrido numerosas modificaciones como las longitudes de onda de absorbancia utilizadas, el disolvente de extracción y las ecuaciones para mejorar las estimaciones de las clorofilas (Jeffrey y Humphrey 1975). Si bien el método espectrofotométrico es considerado de referencia, en zonas costeras se podrían presentar interferencias. La presencia de otros pigmentos fotosintéticos o clorofilas pueden interferir en la determinación de Cl-*a* ya que poseen propiedades espectroscópicas similares. Por ejemplo, la presencia de Cl-*b* (Daemen, 1986) y productos de degradación o material detrítico (Jeffrey *et al.*, 1997) pueden causar la estimación tricromática de Jeffrey y Humphrey (1975), cuantifican la Cl-a reduciendo las interferencias de por clorofilas, no excluye totalmente los productos de degradación por ello es recomendable investigar estas posibles interferencias (productos de degradación, material detrítico y sustancia amarilla) con métodos cromatográficos como el HPLC y validar ambos métodos con esta técnica (Carlson y Simpson, 1996; Jeffrey *et al.*, 1997).

En este trabajo, los límites de detección y cuantificación de CI-*a* utilizando la técnica fluorométrica (0.02 y 0.07 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente) son mejores que los de la técnica espectrofotométrica (0.63 y 2.10 µg L<sup>-1</sup>). Si bien las medidas *in situ* con ambas técnicas muestran un mismo comportamiento, los valores fluorométricos son sensiblemente inferiores. A continuación, proponemos algunas posibles razones para esta discrepancia.

En este trabajo las medidas de Cl- $a_{EXO}$  se realizan durante intervalos de ~1 minuto con una frecuencia de 1 s. Durante las medidas es habitual observar importantes fluctuaciones de la concentración de Cl-*a* (Figura 30) que pueden deberse a numerosos factores como la variabilidad de la luz en la columna de agua, hora de muestreo y turbulencia (Jeffrey *et al.*, 1997). A pesar de estas fluctuaciones, las medidas fluorométricas permiten obtener información inmediata, con gran resolución temporal, de forma rápida y eficaz, y permite identificar máximos de Cl-*a* en campo, a diferencia las medidas espectrofotométricas en el laboratorio. Aunque las muestras de agua discretas podrían permitir una cuantificación más precisa de la concentración de Cl-*a*, con ellas no se puede capturar la variabilidad temporal observada con sondas *in situ* debido a limitaciones logísticas y económicas.

Si bien las ecuaciones de Jeffrey y Humphrey (1975) son ampliamente utilizadas, las aguas del OCCG de Mazatlán son complejas, y pueden producir también complejos espectros de los pigmentos extraídos. En estos casos es importante no ignorar las interferencias y elegir un método

analítico que las elimine (Carlson y Simpson., 1996). Sería interesante revisar la metodología espectrofotométrica basada en los espectros de absorbancia completos para adaptarla a nuestra zona de interés (Jeffrey *et al.*, 1997).

Por otro lado, la técnica fluorométrica utilizada con el sensor de la sonda EXO2 registra la excitación molecular con una sola longitud de onda, y también podría sufrir de interferencias con otras sustancias fluorescentes (Ulveland, 2021). La fluorescencia de la materia orgánica (*fDOM*, Fluorescent Dissolved Organic Matter), turbidez y pH son factores que también pueden aumentar las interferencias en las medidas *in situ* (Ulveland, 2021). Finalmente, la fluorescencia de la Clorofila *a* puede variar según salud de los organismos y las condiciones ambientales, como la intensidad de luz y la turbidez. La presencia de materia orgánica disuelta pueden afectar ambas técnicas (Rousso *et al.*, 2021). Todos los aspectos mencionados merecen una investigación más detallada en el futuro.

## 4.1.2. Comparación de Clorofila a fluorométrica y satelital

La correlación de Cl-*a* entre los datos satelitales (MODIS) y GlobColour fue positiva (R = 0.90) y con pendiente (0.87) cercana a 1. Esto se debe a que el producto de reanálisis GlobColour compila datos de diferentes satélites (MODIS, VIIRS; Figura 32) para completar la ausencia de datos en el espacio y tiempo. La diferencia en el centro de píxel para los datos de MODIS y GlobColour se debe a que GlobColour realiza un promedio ponderado de los pixeles próximos, por lo que los datos están suavizados, lo que no permite observar los máximos esperados de Cl-*a*. Si bien los datos de GlobColour y MODIS están bien correlacionados, la correlación de los datos *in situ* con los de GlobColour no es significativa, y los valores del reanálisis están subestimados. Si bien los datos de GlobColour son útiles para la detección de cambios de Cl-*a* en escalas de tiempo largas (Yu *et al.*, 2023), no son apropiados para nuestro estudio y fueron descartados.

Si bien la correlación entre Cl-*a in situ* y satelital (MODIS) fue significativa (R = 0.86), la pendiente fue de 1.7, por lo que las concentraciones de Cl-*a in situ* son mayores que las que proporciona MODIS. Cabe destacar que existe una gran disparidad espacial entre las metodologías: mientras la sonda EXO2 mide en un punto a 0.5 m de profundidad, MODIS proporciona la Clorofila *a* en un píxel de 4 x 4 km. Además, el producto de Cl-*a* de MODIS utilizado en este trabajo es resultado del algoritmo OCx, elaborado para concentraciones de Clorofila *a* en el océano global y con longitudes de banda específicas para aguas oligotróficas con Cl-*a* > 0.35 µg L<sup>-1</sup> (Hu *et al.*, 2012). Si bien el algoritmo también considera las aguas tipo 2 (costeras), diversos factores pueden afectar la determinación de la Cl-*a* como errores de medición (por ejemplo, medidas con ángulos cenitales bajos), presencia de nubes, concentraciones de aerosoles (correcciones atmosféricas), estratificación de la columna de agua, composición de especies de las comunidades de fitoplancton e interferencia con otras sustancias como CDOM (Salyuk *et al.*, 2016; Dutkiewicz *et al.*, 2018).

Otra diferencia importante entre los datos *in situ* por el método fluorométrico y los datos satelitales de MODIS es que el algoritmo de CI-*a* esta basado en una relación de azul/verde del proceso de absorción, mientras que la medida de la fluorescencia de la clorofila se basa en su emisión en el rojo. Para una mejor comparación, sería conveniente utilizar los datos satelitales de sensores que midan fluorescencia como Altura de línea de fluorescencia de MODIS (FLH, por sus siglas en inglés), producto que se basa en tres bandas para el cálculo de su algoritmo: la longitud de onda central del valor máximo de fluorescencia de Clorofila *a* (cerca de 685 nm) y las otras dos bandas utilizadas para generar la línea base bajo el pico de fluorescencia, que se encuentran en lados opuestos del pico de fluorescencia. MODIS utiliza las bandas de 667, 678 y 748 nm para el cálculo de FLH (Zhao *et al.*, 2022).

Además, se debe considerar la profundidad óptica de la medida satelital: la radiación procedente de Cl-a que sale del agua depende del coeficiente de extinción a cada longitud de onda,

por lo que el satélite registra fotones de diversas profundidades, y no sólo de la capa de agua superficial. Un perfil vertical de Cl-*a* realizado con la sonda EXO2 muestra una alta variabilidad con la profundidad (Figura 31), con un máximo cerca de la superficie (18 µg L<sup>-1</sup>) y una disminución hacia el fondo. Esta distribución vertical es debida a procesos físicos (como la mezcla y la advección de la biomasa fitoplanctónica, así como la estratificación de la columna de agua), disponibilidad de luz, presencia de nutrientes y procesos biológicos (como el pastoreo) (Zhao *et al.*, 2019). Por lo tanto, la medida satelital está relacionada con la integral del flujo de fotones producidos a lo largo de la columna de agua, modulado por el valor (no constante) del Kd a cada longitud de onda. Este aspecto debería ser estudiado y cuantificado en el futuro. Otro aspecto que podría afectar a las medidas es la fotoinhibición, que puede afectar a las células en la parte superior de la columna de agua y producir un máximo no superficial (Serôdio, y Campbell,2021).

La regresión lineal entre los datos de CI-*a in situ* y satelital permiten corregir de forma aproximada los datos satelitales para las aguas costeras del OCCG de Mazatlán, pero la dispersión es alta (RSME = 2.60 µg L<sup>-1</sup>). Sería conveniente profundizar en los algoritmos utilizados para obtener mejores calibraciones en la zona de estudio, y complementar el estudio con otras variables ambientales, incluyendo la contribución de la presencia de CI-*a* en la columna de agua.



Figura 30. Perfiles de CI-a, temperatura y saturación de oxígeno medidos in situ (sonda EXO2), estación 01 del Observatorios Costeros del Cambio Global de Mazatlán, 3 de marzo de 2021.



Figura 31. Periodo de sensores activos y de conjuntos de datos combinados. Tomada de Yu et al. (2023).

Tabla 6.	Comparación	de las	técnicas	estudiadas	para	cuantificar	Cl-a.
----------	-------------	--------	----------	------------	------	-------------	-------

	Ventajas	Desventajas			
Espectrofotometría	<ul> <li>Cuantificación precisa.</li> <li>LD = 0.63 µg L-1 y LC = 2.10 µg L-1.</li> </ul>	<ul> <li>Recolección, preservación y procesamiento de muestras.</li> <li>Limitaciones logísticas y económicas.</li> </ul>			
Fluorometría (EXO2)	<ul> <li>Mediciones inmediatas y continuas.</li> <li>Obtención de series de tiempo y perfiles verticales.</li> <li>LD=0.02 µg L-1, LC=0.07 µg L-1</li> </ul>	<ul> <li>Interferencias (fluorescencia de la materia orgánica, materia en suspensión, pH,).</li> <li>Limitaciones logísticas y económicas.</li> </ul>			
Radiometría G Satelital (MODIS)	<ul> <li>Gran cobertura espacial.</li> <li>Mediciones diarias.</li> </ul>	<ul> <li>Medida "integrada" de una parte variable de la columna de agua.</li> <li>Píxeles grandes (4 km) que no permiten identificar parches.</li> <li>Interferencias por la nubosidad, aerosoles atmosféricos, estratificación de la columna de agua, composición de especies de las comunidades de fitoplancton.</li> </ul>			
Reanálisis (GlobColour)	<ul> <li>Amplia cobertura espacial.</li> <li>Productos diarios.</li> <li>Permite conocer cualitativamente información en periodos con ausencia de datos.</li> </ul>	<ul> <li>Mismas desventajas que las medidas satelitales.</li> <li>Datos suavizados de diferentes productos de satélite.</li> </ul>			

## 4.3. Eventos de surgencia y Cl-a

Los índices de surgencia utilizados en este trabajo son complementarios: mientras el CUI estima el transporte de Ekman producido por los vientos del noroeste en Mazatlán, el SSTGrad mide el gradiente

de temperatura superficial del agua de mar costera causado por la presencia en superficie de aguas subsuperficiales (Lara-Cera, 2021). En la Figura 34 se presenta una climatología anual de 20 años (2002-2022) a través de un suavizado loess (span = 0.05) y la banda de confianza del 95%.

Los vientos generadores de surgencias costeras en Mazatlán son aquellos que fluyen entre el noroeste y el norte (Figura 33; Herrera-Becerril *et al.*, 2022). En invierno y primavera los vientos a nivel de superficie son generalmente del noroeste, pero durante el verano la circulación se invierte y los vientos son menos intensos (Figura 33.2). La climatología del CUI (20 años) confirma que los vientos del noroeste son prácticamente inexistentes en verano, aumentan su intensidad a partir de octubre, llegan a un máximo en invierno y disminuyen lentamente hacia el verano (Figura 34). Los valores de CUI de noviembre a abril pueden tener valores superiores a 100 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>100 m<sup>-1</sup> de línea de costa, trabajos en esta misma zona y temporada de invierno han registrado valores de CUI de 20 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>100 m<sup>-1</sup> (Alonso-Rodríguez y Ochoa, 2004, Durán-Campos *et al.*, 2023).

El gradiente de temperatura (SSTGrad) muestra un comportamiento similar al CUI. Su valor se encontró en el intervalo 0.02 – 0.04 °C km<sup>-1</sup> de noviembre a mayo, época en la que el CUI tiene también sus valores máximos. De junio a octubre, SSTGrad tiene valores negativos, lo que indica la presencia de aguas más calientes en la línea de costa, de acuerdo con los procesos de calentamiento por irradiación solar, ausencia de surgencias y establecimiento de la termoclina. A diferencia del CUI, en promedio SSTGrad muestra un máximo en abril, que indica una mayor presencia de aguas frías cerca de la línea de costa. Alonso-Rodríguez y Ochoa (2004) proponen que en la Bahía de Mazatlán el ciclo lunar puede influir en la extensión y duración de florecimientos ya que observan periodos de 30 días en la variación de la temperatura del agua de mar. En este trabajo, si bien no se dispone de información cuantitativa de la razón del retraso promedio durante todo el periodo de estudio de los máximos de SSTGrad y CUI, se propone la hipótesis de que las aguas subsuperficiales frías son elevadas progresivamente hacia la superficie, mostrando un máximo gradiente hacia el final del periodo de fuertes vientos del norte y noroeste. En la Bahía de Mazatlán, se ha descrito que el periodo de surgencia más intenso se produce de marzo a mayo (Mee *et al.*, 1985), de acuerdo con nuestras observaciones.







Figura 32. Viento en el Golfo de California. 1) Viento superficial durante invierno y verano (tomado de Lluch-Cota, 2000). 2) Climatología estacional del viento en superficie para a) diciembre- febrero, b) marzo – mayo, c) junio-agosto y d) septiembre – noviembre (tomado de Parés -Sierra et al., 2003).

Las concentraciones promedio de Cl-*a* presentan, de forma general, un comportamiento similar a los índices CUI y SSTGrad, con un mínimo marcado en verano, y valores más altos el resto del año. Si bien la variabilidad es alta, la curva suavizada indica la presencia de un máximo principal en primavera (marzo – abril) y otro menos pronunciado en diciembre – enero, que es coincidente con el máximo de CUI. El máximo de marzo – abril puede asociarse a la respuesta de la biomasa fitoplanctónica a la radiación solar que llega a la columna de agua (Park *et al.*, 2011) y el enriquecimiento de nutrientes debido a las surgencias (Álvarez-Borrego y Lara-Lara 1991). El hecho de que el máximo principal de Cl-*a* en primavera no sea coincidente con el máximo de SSTGrad (que sí es coincidente con el máximo secundario de Cl-a en abril) podría indicar que el máximo de Clorofila *a* satelital es sub-superficial, como se observó en algunos perfiles verticales de Clorofila *a* (Figura 35). Los máximos subsuperficiales de Cl-*a* en los océanos se pueden formar a través de algunos procesos oceanográficos:

- Los nutrientes pueden estar presentes en concentraciones más altas en las aguas profundas que en la superficie debido a procesos de reciclaje de nutrientes y aportes de aguas profundas. La estratificación vertical puede crear una barrera entre las aguas superficiales y las aguas más profundas, impidiendo la mezcla completa de nutrientes desde las profundidades hacia la superficie y causando máximos subsuperficiales, donde se encuentran disponibles tanto la luz como los nutrientes.
- La presencia de corrientes y diferentes masas de agua también pueden influir en la presencia de nutrientes y, por lo tanto, la formación y la ubicación de los máximos subsuperficiales de Cl-a. Además, corrientes fuertes en determinadas temporadas podrían evitar la acumulación de células a lo largo de la columna de agua (Rousso et al., 2021).
- Patrones de migración vertical diaria del fitoplancton, variaciones diarias en la profundidad de la capa de mezcla y la extinción inducida por la luz durante las horas del día con fuerte irradiancia puede provocar variaciones diarias en la concentración de fitoplancton (Rousso et al., 2021), y a su vez afectar a la fluorescencia por el cambio de biomasa o de la extinción inducida por la luz en los ciclos de estratificación y luz diaria.



Figura 33. Climatología anual (2002-2022) del Índice de surgencia costera (CUI), Clorofila a satelital y gradiente de temperatura superficial (SSTGrad). Se presentan los puntos, un suavizado loess (span = 0.20) y la banda de confianza del 95%.

El índice mixto propuesto en este trabajo ayudó a identificar eventos de surgencia intensos, favorecidos por el viento, durante inviernos Niña (Figura 22). El calentamiento/enfriamiento de las aguas costeras pueden ser influenciados por eventos ENSO ya que pueden modificar la fuerza de los vientos superficiales a lo largo de la costa y pueden influir en la profundidad de la termoclina (Yuan y Yamagata, 2014; Rodríguez-Moreno *et al.*, 2014). En los años 2005-2006, 2007-2009, 2010-2012 y 2017-2018 el índice mixto muestra valores máximos positivos lo cual nos indica que durante estas temporadas de años Niña los vientos en invierno fueron más intensos, que coinciden con gradientes fríos cercanos la costa (Figura 20) y máximos de Cl-*a*. Sin embargo, en los años 2002-2003, 2005-2006, 2006-2007, 2009-2010 y 2015-2016 los valores del índice mixto son negativos pues, aunque los vientos del Noroeste siguen presentes, los eventos cálidos de ENSO ("Niño") hacen más profunda la termoclina (Yuan y Yamagata, 2014), lo que dificulta la ascensión de guas sub-superficiales, limita el aporte de nutrientes y reduce la concentración de Clorofila *a*.



*Figura 34.* Perfil de CI-a, temperatura y saturación de oxígeno en la estación 01 del Observ Costero del Cambio Global de Mazatlán, 16 de abril de 2021.

### 4.3.2. Eventos de surgencia y CI-a correlacionados

En el GC los vientos estacionales determinan patrones en la circulación oceánica que su vez influyen en la distribución y concentración de Cl-*a*. Durante invierno y primavera se identificaron eventos de surgencia costera a través de la presencia de aguas frías costeras, vientos fuertes del noroeste y altas concentraciones de Cl-*a*. A partir de las correlaciones cruzadas entre Cl-*a*, CUI y SSTGrad se confirmó que el viento es el principal precursor en el incremento de la Clorofila *a* y se determinó que la máxima correlación positiva entre el máximo de Cl-*a* y CUI se presenta de 1 a 6 días más tarde. Esto se manifiesta en una sucesión de condiciones (Figura 28.a): el CUI tiene valores positivos (~20 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m<sup>-1</sup>) que aumentan hasta llegar a un máximo de ~110 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> 100 m<sup>-1</sup>. Durante esta fase, aparecen progresivamente en superficie aguas subsuperficiales frías y probablemente ricas en nutrientes que causan un aumento progresivo de Cl-*a*. Estas aguas son pobres en oxígeno, por lo que los niveles superficiales también disminuyen progresivamente. Cuando los vientos se relajan (el CUI disminuye) las isopicnas ricas en Cl-*a* se profundizan, generando así una disminución de Cl-*a* en superficie (Broullón *et al.*, 2023), una disminución del gradiente de temperatura y un aumento de oxígeno, que llega a niveles de sobresaturación debido a la elevada productividad primaria en la capa fótica de la columna de agua.

La presencia de nutrientes en la zona costera puede ser causada por diversas fuentes como las surgencias, aportes de agua de ríos (Nava-Fernández, 2023), aguas residuales (Alonso–Rodríguez *et al.*, 2000; 2004) y procesos de remineralización en la columna de agua. La persistencia e intensidad de una surgencia permiten que el fitoplancton asimile por mayor tiempo los nutrientes (Broullón *et al.*, 2023). Es pues necesario incorporar el estudio de nutrientes para caracterizar las surgencias y conocer mejor su influencia en los niveles de Cl-*a*. Uno de estos nutrientes es el fosfato, presente en las

surgencias de Mazatlán (Mee *et al.*, 1985) y reportado en altas concentraciones durante el invierno debido a la entrada de agua de fondo en la bahía de Mazatlán (Alonso–Rodríguez, 2004). Otros nutrientes importantes durante las surgencias son los nitratos, nitritos y silicatos, que fertilizan las aguas costeras y permiten el crecimiento de organismos fotosintéticos. Otra variable ambiental que puede aportar información útil sobre el efecto de las surgencias es el CO<sub>2</sub>, enriquecido en las aguas profundas (Norzagaray-López *et al.*, 2017).

## 4.3.3. Eventos de surgencia y CI-a no correlacionados

Durante la temporada de surgencias se pueden observar valores CUI positivos debidos a vientos del noroeste, pero sin la suficiente intensidad para que el agua fría ascienda y transportes nutrientes que incrementen la biomasa fotosintética. En la Figura 36 se observan dos eventos consecutivos de viento del noroeste en febrero de 2016 que no tienen una influencia clara en los niveles de Cl-*a*. Efectivamente, el correlograma no muestra una correlación significativa de CUI con ninguna otra variable (p > 0.05). El año 2016 fue un año de tipo Niño, durante los cuales la termoclina se hace más profunda, lo que dificulta la elevación de aguas subsuperficiales (Jacox *et al.*, 2015) y las concentraciones de Clorofila *a* son bajas.



Figura 35. Febrero de 2016: no correlación de CUI y evento de surgencia. A) Series de tiempo de CI-a, SSTGrad, CUI y saturación de oxígeno. B) Correlograma de las series de tiempo: los números dentro de los círculos indican los p-values > 0.05.

Existe un aporte de nutrientes debido a la escorrentía debida a la precipitación, que puede afectar a los niveles de Cl-a. Sin embargo, la precipitación en Mazatlán se presenta durante veranootoño, asociada al monzón mexicano, las tormentas tropicales y huracanes en el Pacífico Norte (Nava-Fernández, 2023). La Figura 37 muestra la variabilidad de la precipitación en conjunto con la Cl-a a lo

largo de 20 años, pero no se observaron correlaciones significativas. Sin embargo, una mirada detallada a los eventos de lluvia más importante revela que, en algunas ocasiones, sí se observa este efecto (Figura 38).



Figura 36. Serie de precipitación (línea azul) en Mazatlán y Cl-a satelital (línea gris) en la estación 01 del Observatorios Costeros del Cambio Global de Mazatlán.



Figura 37. Evento de precipitación (línea azul) y aumento de Cl-a (línea gris), estación 01 del Observatorios Costeros del Cambio Global de Mazatlán.

## 4.4. Efectos de ENSO en los niveles de Clorofila-a y surgencias

Oscilaciones climáticas como ENSO pueden influir en los niveles de Clorofila *a* debido a que interfieren en la dinámica atmosférica y oceánica, modificando los vientos que favorecen las surgencias, la SST y la profundidad de la termoclina. Los años Niño de 1957/58, 1976/77, 1982/83 y 1997/98 mostraron un calentamiento pronunciado en el Pacífico nororiental, especialmente en invierno, y las anomalías de temperatura generaron una disminución en la biomasa fitoplanctónica (Yuan y Yamagata, 2014). La duración de los eventos Niño es variable: tiende a ocurrir cada 3 a 5 años y generalmente dura entre 9 y 12 meses, mientras los eventos Niña pueden durar de 1 a 3 años (Rodríguez-Moreno *et al.*, 2014).

### 4.4.1. Índices climáticos, Clorofila a y surgencias durante fases frías de ENSO (La Niña)

La periodicidad de Cl-a, CUI y SSTGrad varía entre 4 y 1024 días (~ 3 años). El análisis de la Cl-a (Figura 39.a) muestra la presencia de 2 bandas horizontales con periodicidades de ~1 año y ~3 años. La primera banda, que se extiende del 2005 al 2013, y del 2017 al 2021 (fin del registro) refleja la consistencia de la variabilidad anual de Cl-a a lo largo de casi todo el registro. La segunda banda, que se extiende del 2004 al 2015, con una periodicidad interanual de ~ 3 años, coincide con la periodicidad mínima del fenómeno ENSO. Estos resultados confirman que la variabilidad interanual de Cl-a está dominada por ENSO (Herrera-Cervantes *et al.*, 2010). Si bien se han observado en la región periodicidades de 3 a 4 años para la fase cálida El Niño (Durán-Campos, 2023) es probable que esta durante estos periodos (< 5  $\mu$ g L<sup>-1</sup>). Además, es posible que la longitud de la serie temporal no sea suficiente para cuantificar de forma estadísticamente significativa periodicidades más largas, como se refleja en la ausencia de la banda de 3 años en los años iniciales y finales del registro.

Por otra parte, se observan bandas verticales con una periodicidad entre 4 a 64 días, presentes en las temporadas de invierno y primavera de 2005-2006, 2007-2009, 2010-2012, 2017-2018 y 2019-2021, cuando ocurren pulsos de Clorofila *a* mayores a 10  $\mu$ g L<sup>-1</sup> durante años Niña, para los años Niño 2002-2003, 2005-2006, 2006-2007, 2009-2010 y 2015-2016 no fue posible detectar este efecto debido a que los picos máximos durante invierno y primavera fueron de concentraciones menores a 5  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. En Galicia (España) se observó que las floraciones fitoplancton son altamente variables y ocurren en pulsos debido al esfuerzo del viento (Broullón *et al.*, 2023), de forma similar a lo observado en Mazatlán (Figuras 18 y 22). El amplio intervalo de periodicidades observadas (Figura 39.a) son el resultado de la alta variabilidad de Cl-*a* durante estos eventos.

Los análisis de ondoleta para las series de CUI y SSTGrad muestran una banda horizontal muy marcada (Figura 39.b) con una periodicidad claramente anual similar a la Cl-a. Sin embargo, la influencia de ENSO sólo aparece al final de la serie de CUI (a partir de 2013) y de 2007 a 2015 en la serie de SSTGrad (Figura 39.c). Los diferentes intervalos durante los que se observan periodicidades compatibles con ENSO podría deberse a que no todos los eventos Niño y Niña son iguales, pero este aspecto no se ha profundizado durante este trabajo. La longitud de la serie de datos no permite inferir periodicidades superiores a 5 años.



Figura 38 Análisis de ondoleta para las series temporales de a) Clorofila a, b) índice de surgencia costera (CUI) y c) gradiente de temperatura superficial del mar (SSTGrad) durante el periodo 2002-2022. La barra de colores indica el poder de las frecuencias.

El análisis de ondoleta cruzada entre las series de Cl-a y CUI muestra una correlación significativa anual durante toda la serie, y de ~3 años a partir de 2010. La correlación anual está en fase (flechas hacia la derecha; Figura 40.a) o CUI antecede a Cl-a (flechas hacia arriba), confirmando que los eventos de viento del noroeste causantes de surgencia son la causa principal de los máximos de Clorofila a. En el caso de las series de Cl-a y SSTGrad se observan correlaciones de 1 y 3 años. Durante las correlaciones con periodicidad anual las señales se encuentran predominantemente en fase, mientras que en las correlaciones de 3 años (eventos ENSO) la Cl-a antecede SSTGrad (flechas hacia abajo). Si bien esto parecería ser contradictorio, indicaría que el satélite detecta primero el máximo subsuperficial de Cl-a, causado por el aporte de nutrientes desde el fondo, que el gradiente de temperatura superficial, como se ha observado en algunos casos (Figura 35).

El análisis de ondoleta cruzada entre CI-*a* y los índices MEI y ONI muestran correlaciones significativas durante prácticamente todo el periodo de estudio. Ambas muestran máximos para los períodos de 1 y 3 años, de acuerdo con el análisis entre CUI y SSTGrad, confirmando la fuerte influencia de los eventos ENSO en los niveles de Clorofila *a*. Si bien ambas correlaciones son significativas durante todo el periodo y a lo largo de un amplio intervalo de periodos, en el caso del MEI el periodo mínimo es de unos 64 días (2 meses), mayor que el índice ONI (128 días, 4 meses). Esta diferencia parece indicar que el índice MEI (que incluye varias variables ambientales) explica mejor la variabilidad de Clorofila *a* que el ONI en las escalas temporales cortas (meses).



Figura 39. Análisis de ondoleta cruzada entre a) Cl-a y CUI, b) Cl-a y SSTGrad, c) Cl-a y MEI d) Cla y ONI. Las flechas indican las diferencias de fase, cuando se encuentran derecha señalan que las series se encuentran en fase, y a la izquierda la relación es antifase. La barra de colores indica el poder de las frecuencias.

# 5. Conclusiones

En este trabajo se usaron datos de Cl-*a* obtenidos de diversas fuentes: datos *in situ* con un sensor fluorométrico y determinación de Clorofila *a* en laboratorio a partir de muestras discretas en el campo por espectrofotometría, imágenes satelitales y productos de reanálisis. La calibración del sensor de Clorofila *a* de la sonda multiparamétrica EXO2 con rodamina WT mostró un elevado grado de linealidad, por lo que la técnica es útil para obtener resultados en campo de forma inmediata y permite

un monitoreo de bajo costo. Estas medidas fueron realizadas como el promedio de los datos tomados cada segundo durante aproximadamente 1 minuto. Los límites de detección y cuantificación fueron LD =  $0.02 \ \mu g \ L^{-1} \ y \ LQ = 0.07 \ \mu g \ L^{-1}$ .

Las medidas en campo con la sonda EXO2 se compararon con el análisis espectrofotométrico en laboratorio de muestras discretas analizadas inmediatamente después de la medida con la sonda. Si bien el comportamiento de las series de tiempo obtenidas con ambas técnicas es similar y ambas muestran una correlación significativa, la pendiente de la regresión lineal entre ambas no es próxima a la unidad, indicando que la medida fluorométrica subestima la concentración de CI-*a*. Las aguas del OCCG de Mazatlán son complejas pues abarcan desde aguas a 3 km de la línea de costa hasta un canal mareal del manglar, y las estaciones dentro de la laguna muestran altos valores de turbidez, materia en suspensión y disuelta. Es posible que una o las dos técnicas estén afectadas por múltiples interferencias, por lo que deberían ser estudiadas con técnicas más específicas como el análisis de pigmentos con HPLC. Además, es necesario utilizar materiales de referencia para las correcciones de ambas técnicas.

Los datos satelitales (MODIS) de CI-*a* en la estación más lejana a la costa también mostraron una correlación significativa con los fluorométricos, pero nuevamente subestiman la concentración medida. Esto no es una sorpresa, pues la imagen MODIS tiene un tamaño de píxel de 4 x 4 km, por lo que el valor suministrado es necesariamente un valor promedio de toda la zona. Además, las medidas satelitales están afectadas por numerosos factores que requieren un análisis pormenorizado en cada región, o incluso en cada caso, notablemente la corrección atmosférica, la distribución vertical de la CI-*a* e interferencias causadas por otras sustancias en la columna de agua. Los datos de GlobColour (mezcla de productos satelitales) y Copernicus (reanálisis) no mostraron correlaciones significativas con los datos fluorométricos.

Las comparaciones de Cl-*a* medida en laboratorio, con sondas y satelital son limitadas porque no reflejan exactamente la misma información. Si bien la técnica espectrofotometría es la más utilizada y próxima al valor real, la Cl-a es estimada a partir de la absorción en 3 longitudes de onda contenidas en el rojo dentro del espectro. Sin embargo, en las estimaciones satelitales se utilizan otras bandas espectrales (azul y verde en el caso de MODIS), y la técnica fluorométrica utiliza la emisión estimulada de luz (fluorescencia). Cada técnica es útil para objetivos y condiciones concretas: la espectrofotometría permite medir Cl-*a* en el laboratorio muestras discretas tomadas en campo, la fluorometría permite obtener concentraciones de Cl-*a* en campo de forma rápida y sin necesidad de toma de muestras, y las medidas satelitales permiten estimar su concentración en amplias regiones del planeta. Los datos medidos en laboratorio permiten calibrar y validar información de instrumentos como las sondas (fluorómetros) y satélites (radiómetros) por lo que estas mediciones se toman como referencia al valor real, si bien las comparaciones deber realizarse con resoluciones espaciales y temporales similares.

En futuros trabajos se recomienda investigar sobre la posibilidad de realizar calibraciones locales de los productos satelitales y utilizar productos basados en principios similares a la fluorometría, como por ejemplo el producto MODIS FHL que utiliza bandas de fluorescencia cercanas al pico máximo de Cl-a. Si bien los datos de MODIS subestiman la Cl-a medida *in situ* (EXO2), su cobertura espacial, frecuencia de medida diaria y longitud de serie de tiempo (20 años), fueron muy útiles para estudiar la relación de la Cl-a con las surgencias.

Como primera aproximación, se realizó una inspección visual de las imágenes satelitales de temperatura superficial y Cl-*a* que permitió observar periodos de máxima Cl-*a* y su distribución. En este trabajo se seleccionaron un total de 18 eventos de surgencia en la costa de Mazatlán como casos de estudio de 2002-2022. La inspección detallada de algunos eventos de máximos de Cl-*a* permitió confirmar que el principal precursor del aumento de Cl-*a* es el viento que sopla paralelo a la línea de

costa, que causa surgencias costeras. Las correlaciones más altas durante los máximos de Cl-*a* ocurrieron con un retraso de 1 a 6 días respecto al índice CUI. En aproximadamente el 50% de los casos, el aumento de Cl-*a* fue sincrónica ( $\leq$  1 día) con la presencia de aguas frías del fondo (SSTGrad).

Las series de tiempo de Cl-*a* en la estación 01 del OCCG de Mazatlán muestran una marcada estacionalidad, con máximos en invierno-primavera y mínimos en verano. El análisis de ondoletas indicó que, durante la variabilidad anual, la Cl-*a* y SSTGrad se encuentran en fase, confirmando que la aparición de aguas superficiales frías es sincrónica con el aumento de Cl-*a* a lo largo de todo el periodo. Por otro lado, CUI se encuentra adelantada, indicando que la presencia de vientos del noroeste son los precursores de los máximos de Cl-*a* en la serie temporal, en la mayoría de los casos.

Para estudiar la relación de la Cl-*a* con el fenómeno ENSO se utilizaron los índices MEI, ONI y el Índice Mixto (definido en este trabajo como – ONI x CUI). La comparación de las series de tiempo de 20 años mostró que los máximos de Cl-*a* satelital fueron coincidentes con eventos Niña (MEI y ONI negativos) y correspondieron siempre con máximos del Índice mixto, diseñado para identificar fuertes vientos del noroeste durante épocas Niña. Efectivamente, durante estos eventos la termoclina es más somera, por lo que los vientos del noroeste son más efectivos para causar surgencias, que aportan nutrientes del fondo y favorecen la aparición de florecimientos de fitoplancton. Se considera que el índice mixto puede ser útil como indicador de Cl-*a*, y potencialmente de eutrofización, en zonas costeras con condiciones oceanográficas similares, como la entrada y el sur del Golfo de California. Además de la variabilidad anual, el análisis de ondoletas indica que la Cl-*a* en la costa de Mazatlán presenta una periodicidad de ~3 años, fuertemente influenciada por los eventos ENSO (Niño/Niña). Para estimar periodicidades mayores es necesario contar con series más largas de Cl-a, SSTGrad y CUI.

Se espera que los resultados de este trabajo sean útiles para la implementación del indicador de eutrofización 14.1.1a del Objetivo del Desarrollo Sostenible 14, conservar y utilizar de manera sostenible los océanos, mares y recursos marinos, y contribuir al mejor conocimiento de los procesos de eutrofización en zonas costeras similares.

## 5.1. Perspectivas y limitaciones

Este trabajo, fundamentalmente desarrollado durante la pandemia de Covid-19, ha mostrado muchos aspectos en los que se requieren más esfuerzos de investigación. Desde un punto de vista metodológico, la comparación de las medidas fluorométricas, espectros completos UV-VIS de muestras de agua y análisis de pigmentos con HPLC en aguas de diferente composición puede ser útil para conocer mejor y corregir las interferencias/limitaciones de los métodos *in situ* utilizados. Un primer paso podría ser realizar análisis multivariados con otras variables ambientales conocidas como turbidez, materia en suspensión (orgánica e inorgánica) y su composición, y materia orgánica disuelta (total, coloreada y fluorescente), si bien son imprescindibles experimentos de laboratorio en condiciones bien controladas.

Desde el punto de vista satelital, la Cl-*a* en aguas costeras sigue siendo un problema no resuelto. Por un lado, es necesario trabajar con resoluciones espaciales mejores, sin perder la resolución temporal. En ese sentido, se recomienda mejorar el presente trabajo con el uso de las imágenes VIIRS de 750 m. Si bien las imágenes de los satélites Sentinel tienen una mejor resolución espacial (de decenas de metros) su frecuencia es baja (semanas). Además, es necesario validar los productos satelitales existentes en la zona costera de estudio, para lo que se propone intentar mejorar a) las correcciones atmosféricas, especialmente la presencia de aerosoles, y b) los algoritmos de cálculo de Cl-*a* con datos locales. Es posible que los productos hiperespectrales de la nueva misión

PACE permitan una mejor estimación de los niveles de Cl-*a* en las zonas costeras del mundo en el futuro próximo, pero algunas de la limitaciones y necesidades descritas serán aún necesarias.

Un aspecto fundamental es que los satélites miden la radiación que sale del agua, que depende de la concentración de Cl-*a*, la profundidad y la absorción (Kd) a cada profundidad y longitud de onda. La variabilidad de la Cl-*a* con la profundidad afecta la medida satelital y debería ser tenida en cuenta durante la validación. Sería conveniente determinar la Cl-*a* y Kd( $\lambda$ , profundidad) en perfiles de agua, relacionar estas variables con la radiación que sale del agua con radiómetros y, finalmente, comparar estas medidas con las satelitales.

Si bien sería conveniente comparar el producto Cl-a de MODIS, basado en una relación de longitudes de onda azul/verde, con los datos espectrofotométricos, la medición en laboratorio de Cl-a inició a finales del año 2021 por lo que los datos fueron insuficientes para realizar comparaciones estadísticas. Una mejora sensible de este trabajo sería también contar con un radiómetro portátil, que permitiría comparar de forma directa la radiancia medida en campo con la proporcionada por el satélite.

En relación con la influencia de las surgencias en los niveles de Cl-*a*, es necesario avanzar con técnicas analíticas que permitan generar información de calidad para el monitoreo de las aguas del OCCG de Mazatlán, incluyendo materia en suspensión, materia orgánica disuelta y nutrientes. En la actualidad se están desarrollando actividades en el modelado de mesoescala en la región que esperamos proporcionen información de utilidad para conocer mejor los eventos de surgencia en la zona y la distribución de Cl-*a*. También se propone mejorar el conocimiento con el análisis detallado de los niveles de Cl-*a* en relación con la precipitación en Mazatlán.

## 6. Referencias

- Alonso–Rodríguez, R. (1998). Ocurrencias de mareas rojas y calidad del agua en la zona sur de la bahía de Mazatlán, Sinaloa. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México (Tesis de Maestría), Mazatlán, Sinaloa, México, 175 p.
- Alonso–Rodríguez, R. (2004). Hidrología y condiciones ambientales que determinan la proliferación de dinoflagelados causantes de marea roja en la bahía de Mazatlán, Sinaloa, México. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (Tesis doctoral), La Paz, B. C. S, México, 117 p.
- Alonso-Rodríguez, R., & Ochoa, J. L. (2004). Hydrology of winter-spring "red tides" in Bahía de Mazatlán, Sinaloa, México. Harmful Algae, 3(2), 163-171. https://doi.org/10.1016/j.hal.2003.10.002
- Alonso–Rodríguez, R., Páez–Osuna, F. & Cortés–Altamirano, R. (2000). Trophic conditions and stoichiometric nutrient balance in subtropical waters influenced by municipal sewage effluents in Mazatlán bay (SE Gulf of California). Marine Pollution. Bulletin, 40, 331–339.
- Altieri, A. H., & Diaz, R. J. (2019). Dead zones: oxygen depletion in coastal ecosystems. In World seas: An environmental evaluation (pp. 453-473). Academic Press.
- Álvarez-Borrego, S. (1983). Gulf of California. Estuaries and Enclosed Seas, 427-448.
- Álvarez-Borrego, S., & Lara-Lara, J. R. (1991). The Physical Environment and Primary Productivity of the Gulf of California: Chapter 26: Part V. Physical Oceanography, Primary Productivity, Sedimentology, 555-567.
- Álvarez-Sánchez, L.G., Stevenson M.R. & Wyatt, B. (1978). Circulación y masas de agua en la región de la boca del Golfo de California en la primavera de 1970. Ciencia Marinas 5(1), 57-69. https://doi.org/10.7773/cm.v5i1.314

- Baek, D., Seo, I. W., Kim, J. S., & Nelson, J. M. (2019). UAV-based measurements of spatio-temporal concentration distributions of fluorescent tracers in open channel flows. Advances in Water Resources, 127, 76-88.
- Bakun, A. (1973). Coastal upwelling indices, west coast of North America, 1946 –71. U.S. Dept. Commerce, NOAA Tech. Rep., NMFS SSRF-671, 103 pp
- Bakun, A., Black, B. A., Bograd, S. J., Garcia-Reyes, M., Miller, A. J., Rykaczewski, R. R., & Sydeman,
   W. J. (2015). Anticipated effects of climate change on coastal upwelling ecosystems. Current
   Climate Change Reports, 1(2), 85-93.
- Benazzouzab, A., Mordanea, S., Orbib, A., Chagdalia, M., Hilm, K., Atillahc, A., Pelegríd, J. & Demarcqe, H. (2014). An improved coastal upwelling index from sea surface temperature using satellite-based approach – The case of the Canary Current upwelling system. Continental Shelf Research 81, 38–54.
- Bentamy, A. (2018). PRODUCT USER MANUAL For Wind product WIND\_GLO\_WIND\_L4\_REP\_OBSERVATIONS\_012\_006. (Copernicus wind).
- Bi, D., Wang, G., Cai, W., Santoso, A., Sullivan, A., Ng, B., & Jia, F. (2022). Improved simulation of ENSO variability through feedback from the equatorial Atlantic in a pacemaker experiment. Geophysical Research Letters, 49(2), e2021GL096887.
- Boyer, J. N., Kelble, C. R., Ortner, P. B., & Rudnick, D. T. (2009). Phytoplankton bloom status: Chlorophyll a biomass as an indicator of water quality condition in the southern estuaries of Florida, USA. Ecological Indicators, 9(6), S56-S67.
- Bowling, L. C., Zamyadi, A., & Henderson, R. K. (2016). Assessment of in situ fluorometry to measure cyanobacterial presence in water bodies with diverse cyanobacterial populations. Water research, 105, 22-33.
- Broullón, E., Franks, P. J., Fernández Castro, B., Gilcoto, M., Fuentes-Lema, A., Pérez-Lorenzo, M., Fernández, E. & Mouriño-Carballido, B. (2023). Rapid phytoplankton response to wind forcing influences productivity in upwelling bays. Limnology and Oceanography Letters.
- Canfield, D. E. (2006). Models of oxic respiration, denitrification and sulfate reduction in zones of coastal upwelling. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(23), 5753-5765.
- Carlson, R.E. and J. Simpson. 1996. A Coordinator's Guide to Volunteer Lake Monitoring Methods. North American Lake Management Society. 96 pp.
- Chavez, F. P. & Messié, M. (2009). A comparison of eastern boundary upwelling ecosystems. Progress in Oceanography, 83(1-4), 80-96.
- Chen, H., Li, K., Xue, C., & Wang, Q. (2021). A novel method for non-invasive estimation of primary productivity in aquatic ecosystems using a chlorophyll fluorescence-induced dynamic curve. Frontiers in Microbiology, 12, 682250.
- Cleveland, W.S. Grosse, E., Shyu, W.M., 1992. Local regression models. In: Chambers, J.M., Hastie, T.J. (Eds.), Statistical Models in S. Wadsworth & Brooks/Cole, pp. 309-376.

Copernicus. (2021). Access to products-Copernicus. [online] Descargado de:

http://localhost:8080/thredds/dodsC/global-reanalysis-bio-001-029-daily. Consultado en: 2021-04-02. Copernicus. (2020). Access to products-Copernicus. [online] Descargado de:

http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/service-commitments-and-licence.

WIND\_GLO\_WIND\_L4\_REP\_OBSERVATIONS\_012\_006. Consultado en: 2020-12-03.

- Cortés-Altamirano, R., Alonso-Rodriguez, R., & Salas-de-León, D. A. (2019). Historical observations of algal blooms in Mazatlan Bay, Sinaloa, Mexico (1979-2014). PloS one, 14(1), e0210631.
- Cushman-Roisin, B., & Beckers, J. M. (2008). Chapter 8. The Ekman Layer. En Introduction to geophysical fluid dynamics: physical and numerical aspects. Academic Press, 219-248 https://doi.org/10.1080/00107514.2012.762047

- Daemen, E. A. M. J. (1986). Comparison of methods for the determination of chlorophyll in estuarine sediments. Netherlands Journal of Sea Research, 20(1), 21-28.
- De la Lanza, E. G., Gutiérrez, M. F., Botello, A. V., Villanueva, F. S., & Gutiérrez, J. (2019). Número y diversidad de sistemas costeros mexicanos, su fisicoquímica, comportamiento e impactos antropogénicos. Las costas mexicanas. Contaminación, impacto ambiental, vulnerabilidad y cambio climático, 1-24.
- Durán-Campos, E., Salas-de-León, D. A., Coria-Monter, E., Monreal-Gómez, M. A., Aldeco-Ramírez, J., & Quiroz-Martínez, B. (2023). ENSO effects in the southern Gulf of California estimated from satellite data. Continental Shelf Research, 266, 105084.
- Dutkiewicz, S., Hickman, A. E., & Jahn, O. (2018). Modelling ocean-colour-derived chlorophyll a. Biogeosciences, 15(2), 613-630.
- EXO. (2016). Manual de usuario de EXO. Plataforma avanzada de análisis de calidad de agua. 603789REF, https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Manuals/EXO\_User\_manual\_Espa%C3%B1ol .pdf
- APHA (2005). 10200 H. Chlorophyll. In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC, USA. 13-16 p.
- GlobColour. (2020.a). GlobColour Product User Guide version 4.2.1, 1-107. https://www.globcolour.info/CDR\_Docs/GlobCOLOUR\_PUG.pdf
- GlobColour. (2020.b). Access to products-Copernicus. [online] Descargado de:
- (/mount/dmz29/prod\_data/globcolour/data\_v201912/GLOB/merged/day/2014/01/01/L3m\_20140101\_ \_GLOB\_4\_GSM-MODVIR\_CHL1\_DAY\_00.nc -outdir Consultado en: 2020-10-30.
- Godínez, V. M., Beier, E., Lavín, M. F., & Kurczyn, J. A. (2010). Circulation at the entrance of the Gulf of California from satellite altimeter and hydrographic observations. Journal of Geophysical Research: Oceans, 115(C4).
- Gómez, R. A., Alvarez, R., & García, O. S. (1999). Red tide evolution in the Mazatlán Bay area from remotely sensed sea surface temperatures. Geofísica Internacional, 38(2), 63-71.
- Gómez, R. C. C., Gómez, M. A. M., & Bulgakov, S. N. (2008). Efectos de los vórtices en sistemas acuáticos y su relación con la química, biología y geología. Interciencia, 33(10), 741-746.
- Gómez-Valdivia, F., Parés-Sierra, A., & Flores-Morales, A. L. (2015). The Mexican Coastal Current: A subsurface seasonal bridge that connects the tropical and subtropical Northeastern Pacific. Continental Shelf Research, 110, 100-107.
- Grinsted, A., Moore, J. C., & Jevrejeva, S. (2004). Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. Nonlinear processes in geophysics, 11(5/6), 561-566.
- Hanley, D. E., M. A. Bourassa, J. J. O'Brien, S. R. Smith, E. R. Spade (2003). A quantitative evaluation of ENSO indices. Journal of Climate, 16(8), 1249-1258.
- Harris, R. J., Arrington, D. A., Porter, D., & Lovko, V. (2020). Documenting the duration and chlorophyll pigments of an allochthonous Karenia brevis bloom in the Loxahatchee River Estuary (LRE), Florida. Harmful Algae, 97, 101851.
- Herrera-Becerril, C. A. (2020). Hipoxia en aguas superficiales de una zona costera en la entrada del Golfo de California (Mazatlán, Sinaloa) y su relación con surgencias costeras (Tesis de Maestría) UNAM. Cd. Mx. México. 125p.
- Herrera-Becerril, C.A., Sánchez-Cabeza, J.A., Álvarez.Sánchez, L.F., Lara-Cera, A.R., Ruiz-Fernández, A.C., Cardoso-Mohedano, J.G., Machain-Castillo, M.L. & Colas, F. (2022) Statistical

identification of coastal hypoxia events controlled by wind-induced upwelling. Continental Shelf Research, 233, 104634.

- Herrera-Cervantes, H., Lluch-Cota, S. E., Lluch-Cota, D. B., Gutiérrez de Velasco Sanromán, G., & Lluch-Belda, D. (2010). ENSO influence on satellite-derived chlorophyll trends in the Gulf of California. Atmósfera, 23(3), 253-262.
- Hu, C., Lee, Z., & Franz, B. (2012). Chlorophyll *a* algorithms for oligotrophic oceans: A novel approach based on three-band reflectance difference. Journal of Geophysical Research: Oceans, 117(C1).
- Hu, C., Feng, L., Lee, Z., Franz, B. A., Bailey, S. W., Werdell, P. J., & Proctor, C. W. (2019). Improving satellite global chlorophyll a data products through algorithm refinement and data recovery. Journal of Geophysical Research: Oceans, 124(3), 1524-1543, doi: 10.1029/2019JC014941 [http://dx.doi.org/10.1029/2019JC014941]
- Jacox, M. G., Fiechter, J., Moore, A. M., & Edwards, C. A. (2015). ENSO and the California Current coastal upwelling response. Journal of Geophysical Research: Oceans, 120(3), 1691-1702.
- Jeffrey, S. T., & Humphrey, G. F. (1975). New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. Biochemie und physiologie der pflanzen, 167(2), 191-194.
- Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C y Wright S.W. (eds.), 1997. Phytoplankton Pigments in Oceanography. Monographs on Oceanographic. Methodology, 10, Paris, UNESCO 661 p.
- Kämpf, J. & Chapman, P. (2016). Upwelling systems of the world (p. 433). Springer International Publishing. Switzerland.
- Kirk, J. T. (1983). Light and photosynthesis in aquatic ecosystems. Cambridge University Press, 400 p.
- Kousky, V. E. & R. W. Higgins (2004). An Alert Classifications System for Monitoring and Assessment of the ENSO. Cycle, Wea and Forecasting, 22, 353–371.
- Lakowicz, J. R. (Ed.). (2006). Introduction to Fluorescence; Principles of fluorescence spectroscopy. Boston, MA: springer US. 961, 1-26.
- Lara-Cera, A.R. (2021) Percepción remota de eventos de surgencias en el observatorio costero de Mazatlán, Sinaloa (Pacífico Noreste). (Tesis de Licenciatura). UNAM. Cd. Mx. México. 30 p.
- Lara-Lara, J.R., Arenas-Fuentes, V., Bazán-Guzmán, C., Díaz-Castañeda, V., Escobar-Briones, E., García-Abad, M.C., Gaxiola-Castro, G., Robles-Jarero, G., Sosa-Ávalos, R., Soto-González, L.A., Tapia-García, M., Valdez-Holguín, J.E., Bezaury-Creel, J., Millán-Núñez, R. (2008). Los ecosistemas marinos, en Capital natural de México, vol. I: Conocimiento actual de la biodiversidad. Conabio, México, 135-159.
- Lavín, M. F., Durazo, R., Palacios, E., Argote, M. L., & Carrillo, L. (1997). Lagrangian observations of the circulation in the northern Gulf of California. Journal of Physical Oceanography, 27(10), 2298-2305.
- Lavín, M. F., & Marinone, S. G. (2003). An Overview of the Physical Oceanography of the Gulf of California. In Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics. Springer Dordrecht 173–204.
- Li, Y., Scales, N., Blankenship, R. E., Willows, R. D., & Chen, M. (2012). Extinction coefficient for redshifted chlorophylls: chlorophyll d and chlorophyll f. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics, 1817(8), 1292-1298.
- Libes, S. (2011). Introduction to marine biogeochemistry. Academic Press. 909 p.
- Lluch-Cota, S. E. (2000). Coastal upwelling in the eastern Gulf of California. Oceanologica Acta, 23(6), 731-740.

- Magnusson, B. & Örnemark, U. (eds.) Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods – A laboratory guide to method validation and related topics, (2<sup>nd</sup> ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from <u>www.eurachem.org</u>. 62 p.
- Maritorena, S., & Siegel, D. A. (2005). Consistent merging of satellite ocean color data sets using a bio-optical model. Remote Sensing of Environment, 94(4), 429-440.
- Martínez Galarza, Ricardo Adrián, sustentante Acidificación marina : cuantificación del sistema de CO2' en dos zonas costeras contrastantes de México / 2020. 133 p
- Mee, L. D., Ramirez-Flores, A., Flores-Verdugo, F. & Gonzalez-Farias, F. (1985). Coastall upwelling and fertilitiy of the southern Gulf of California: impact of the 1982-83 ENSO event. Tropical Ocean-Atmosphere. Newsletter 31: 9-10
- Miller, R. L., Del Castillo, C. E., & McKee, B. A. (Eds.). (2005). Remote sensing of coastal aquatic environments. Springer, Dordrecht, The Netherlands: 20-50 (Vol. 511). 591 p.
- Millero, F. J. (2013). Chemical oceanography. Fourth Edition, CRC Press, New York.547 p.
- NASA (2018). Access to products-Copernicus. [online] Descargado de: (10.5067/AQUA/MODIS/L3M/CHL/2018). Consultado en: 2021-08-31.
- NASA (2023). Sea Surface tempeature of large wavelength Accessed on 2023-09-02 from: https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/resources/atbd/sst/
- Nava-Fernández, X. A. (2023). Asociaciones de foraminíferos planctónicos de la boca del Golfo de California de 2015 a 2019 y su relación con la dinámica climático-oceánica Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México (Tesis de Doctorado), Cd. Mx, México, 58 p.
- NOAA (2017). Cold & Warm Episodes by Season. Accessed on 2021-10-12 from: http://origin.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis\_monitoring/ensostuff/ONI\_v5.php
- NOAA. (2023). How Much Oxygen Comes from the Ocean? Accessed on 2023-08-29 from: https://oceanservice.noaa.gov/facts/oceanoxygen.html#:~:text=Scientists%20estimate%20that%2050%2D80,smallest%20photosynthetic %20organism%20on%20Earth.
- NOAA (2023). What is a dead zone? National Ocean Service website, https://oceanservice.noaa.gov/facts/deadzone.html, 08/02/23.
- Norzagaray-López, C. O., Hernández-Ayón, J. M., Calderon Aguilera, L. E., Reyes-Bonilla, H., Chapa-Balcorta, C., & Ayala-Bocos, A. (2017). Aragonite saturation and pH variation in a fringing reef are strongly influenced by oceanic conditions. Limnology and Oceanography, 62(6), 2375-2388.
- Onset Computer Corporation (2012). HOBO Dissolved Oxygen Logger (U26-001) Manual. https://www.onsetcomp.com/sites/default/files/resources-documents/15603-K%20MAN-U26x.pdf
- Parés-Sierra, A., Mascarenhas, A., Marinone, S. G., & Castro, R. (2003). Temporal and spatial variation of the surface winds in the Gulf of California. Geophysical Research Letters, 30(6).
- Park, J. Y., Kug, J. S., Park, J., Yeh, S. W., & Jang, C. J. (2011). Variability of chlorophyll associated with El Niño–Southern Oscillation and its possible biological feedback in the equatorial Pacific. Journal of Geophysical Research: Oceans, 116(C10).
- Paulmier, A., Ruiz-Pino, D., & Garcon, V. (2008). The oxygen minimum zone (OMZ) off Chile as intense source of CO2 and N2O. Continental Shelf Research, 28(20), 2746–2756.
- Perruche, C. (2018) Product user manual for the Global Ocean Biogeochemistry Hindcast GLOBAL\_REANALYSIS\_BIO\_001\_029. Version 1. Copernicus Marine Environmental Monitoring Service, 17pp. DOI: http://dx.doi.org/10.25607/OBP-490
- Petsch, S.T. (2014). "The Global Oxygen Cycle". Treatise on Geochemistry. Elsevier. pp. 437–473.

Pisoni, J.P., Rivas, A.L., Piola, A.R. (2014). Satellite remote sensing reveals coastal upwelling events in the San Matías Gulf—Northern Patagonia. Remote Sensing of Environment, 152, 270-278.

- Portela, E., Beier, E., Barton, E. D., Castro, R., Godínez, V., Palacios-Hernández, E., Fiedler, P. Sánchez-Velasco, L. & Trasviña, A. (2016). Water masses and circulation in the tropical Pacific off central Mexico and surrounding areas. Journal of Physical Oceanography, 46(10), 3069-3081. https://doi.org/10.1175/JPO-D-16-0068.1
- Posit team (2023). RStudio: Integrated Development Environment for R. Posit Software, PBC, Boston, MA. URL http://www.posit.co/.
- R Core Team (2022). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. https://www.R-project.org/
- Roden, G.I. & Emilson, I. (1979). Physical oceanography of the Gulf of California. In: Ayala-Castañares
   A., F.B. Phleger, R. Schwartzlose & A. Laguarda (ed.) A Simposio, El Golfo de California, Manuscrito no publicado. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, 1-46.
- Rodríguez-Moreno, V. M., Ruíz-Corral, J. A., Medina-García, G., Padilla-Ramírez, J. S., & Gunter Kretzschmar, T. (2014). Effect of the ENSO condition in the frequency and intensity of rainfall events in the Baja California peninsula (1998-2012). Revista mexicana de ciencias agrícolas, 5(SPE10), 1923-1937.
- Rousso, B. Z., Bertone, E., Stewart, R. A., Rinke, K., & Hamilton, D. P. (2021). Light-induced fluorescence quenching leads to errors in sensor measurements of phytoplankton chlorophyll and phycocyanin. Water Research, 198, 117133.
- Rubach, H. M., Ayón, J. M. H., & Martin, E. J. B. (2017). Aguas oceánicas subsuperficiales sin oxígeno, pero abundantes en carbono inorgánico y nutrientes, frente a las costas del Pacífico de México. Elementos para Políticas Públicas, 1(1), 25-34.
- Runkel, R. L. (2015). On the use of rhodamine WT for the characterization of stream hydrodynamics and transient storage. Water Resources Research, 51(8), 6125-6142.
- Salyuk, P. A., Stepochkin, I. E., Bukin, O. A., Sokolova, E. B., Mayor, A. Y., Shambarova, J. V., & Gorbushkin, A. R. (2016). Determination of the chlorophyll a concentration by MODIS-Aqua and VIIRS satellite radiometers in Eastern Arctic and Bering Sea. Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics, 52, 988-998.
- Sánchez-Cabeza, J. A., Álvarez Sánchez, L. F., Cardoso-Mohedano, J. G., Escalante Mancera, E., Díaz-Asencio, M., López-Rosas, H., M.L., Merino-Ibarra M., Ruiz-Fernández A.C., Alonso-Rodríguez R., Ávila-Torres E., Serguei Rico-Esenaro S., Gómez-Ponce, M. A. (2019). A lowcost long-term model of coastal observatories of global change. Journal of Operational Oceanography, 12(1), 34-46. DOI:10.1080/1755876X.2018.1533723
- Sánchez-Cabeza, J. A., Herrera-Becerril, C. A., Carballo, J. L., Yáñez, B., Álvarez-Sánchez, L. F., Cardoso-Mohedano, J. G., & Ruiz-Fernández, A. C. (2022). Rapid surface water warming and impact of the recent (2013–2016) temperature anomaly in shallow coastal waters at the eastern entrance of the Gulf of California. Progress in Oceanography, 202, 102746.
- Serôdio, J., & Campbell, D. A. (2021). Photoinhibition in optically thick samples: Effects of light attenuation on chlorophyll fluorescence-based parameters. Journal of Theoretical Biology, 513, 110580.
- Sheinbaum, J. (2003). Current theories on El Nino-southern oscillation: a review. Geofísica Internacional, 42(3), 291-305.
- Stramma, L., Johnson, G. C., Sprintall, J., & Mohrholz, V. (2008). Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. Science, 320(5876), 655–658
- Strickland, J. D. H., & Parsons, T. R. (1972). A practical handbook of seawater analysis. Bulletin 167, Fishieries Research Board of Canada. 185-192.

Trewin, B. C. (2007). Función de las normales climatológicas en un clima cambiante. Ginebra, Colombia: Organización Meteorológica Mundial (in Spanish). <u>https://library.wmo.int/viewer/59777?medianame=wmo-</u>

td 1377 es #page=19&viewer=picture&o=&n=0&q= Consultado: 2023-09-04

Ulveland, L. (2021). Feasibility Study for the Implementation of Algae Cell Monitoring in Raw Water Using an Optical Sonde at the Gorvaln Drinking-Water Treatment Plant (p. 30).

U.S. EPA (2019). United States Environmental Protection Agency. Accessed on 2019-09-12 from: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-03/eutro\_big.jpg

- Watson, R. D. (1981). Quantification of luminescence intensity in terms of a rhodamine WT standard. In: Applications of Luminescence Techniques to Earth Resource Studies (p. 19).
- Weng, H., & Lau, K. M. (1994). Wavelets, period doubling, and time-frequency localization with application to organization of convection over the tropical western Pacific. Journal of Atmospheric Sciences,51(17), 2523-2541.
- Yuan, C., & Yamagata, T. (2014). California Niño/Niña. Scientific Reports, 4(1), 4801. https://doi.org/10.1038/srep04801
- Yu, S., Bai, Y., He, X., Li, T., & Gong, F. (2023). A new merged dataset of global ocean chlorophyll-a concentration for better trend detection. Frontiers in Marine Science, 10, 48.
- Zhao, Q., Wang, J., Wang, J., & Wang, J. X. (2019). Seasonal dependency of controlling factors on the phytoplankton production in Taihu Lake, China. Journal of Environmental Sciences, 76, 278-288.
- Zar, JH, 1996. Biostatistical analysis, 5 ed., Prentice Hall. 944.
- Zhao, M., Bai, Y., Li, H., He, X., Gong, F., & Li, T. (2022). Fluorescence Line Height Extraction Algorithm for the Geostationary Ocean Color Imager. Remote Sensing, 14(11), 2511.
- Zuur, A. F., Ieno, E. N., Walker, N., Saveliev, A. A., Smith, G. M. (2009). Things are not always linear; additive modelling In Zuur, A. F., Ieno, E. N., Walker, N., Saveliev, A. A., Smith, G. M. (Edits.) Mixed effects models and extensions in ecology with R, 35-69. https://doi.org/10.1007/978-0-387-87458-6

## 7. Anexos A.1. Scripts (Código) A.1.1. Cálculo serie CUI

```
library(lubridate)
library(ncdf4)
library(geosphere)
library(openair)
}
```

```
#### Leer NetCDF ####
{
cop <- nc_open("CERSAT-GLO-
BLENDED_WIND_L4_REP-V6-
OBS_FULL_TIME_SERIE_1622659142844.nc")
#CERSAT-GLO-BLENDED_WIND_L4_REP-V6-
OBS_FULL_TIME_SERIE_1622659142844
```

```
#Dimensiones
```

```
cop.lon <- ncvar_get(cop,varid = "lon") #23.0625 23.3125
cop.lat <- ncvar_get(cop, varid = "lat") #-106.4375 -106.1875
cop.time <- ncvar_get(cop, varid = "time") #"hours since
1900-01-01 00:00:00"
dateUTC <- ISOdate(1900,01,01,0,0,0,tz="UTC") +
hours(cop.time)
```

```
#[1,1,] = 23.0625, -106.4375
```

# Verificar que sea superficie oceanica cop\$var\$surface\_type sup <- ncvar\_get(cop, varid="surface\_type") #"flag - 0:ocean - 1:earth/ice" sup <- sup[1,1,] #[lon,lat, time] ## todos son 0: ocean rm(sup)

#Viento Componente al este: U<- ncvar\_get(cop, varid="eastward\_wind")[1,1,] # Viento componente al norte: V <- ncvar\_get(cop, varid = "northward\_wind")[1,1,] #Wnor\_rms <- ncvar\_get(cop, varid="northward\_wind\_rms")[1,1,]# Root mean square

#Magnitud Velocidad viento: Wspeed <- ncvar\_get(cop, varid = "wind\_speed")[1,1,] #Magnitud Estres Tau (units=Pa): Wstress <- ncvar\_get(cop, varid = "wind\_stress")[1,1,]</pre>

```
# Componentes de Wind Stress
tau_U <- ncvar_get(cop, varid =
"surface_downward_eastward_stress")[1,1,]
tau_V <- ncvar_get(cop, varid =
"surface downward_northward_stress")[1,1,]
```

#### nc\_close(cop)

```
wind <- cbind(dateUTC, U,V,tau_U,tau_V,Wspeed, Wstress)
wind <- as.data.frame(wind)
wind$dateUTC <- dateUTC
}</pre>
```

#### Calculo velocidad y angulo del viento en funcion de componentes U y V ####

# Velocidad = raiz(u^2 + v^2) # West=u, Wnor=v
###Velocidad del viento calculada:
wind\$Wspeed\_calc <- sqrt( ((wind\$U)^2) + ((wind\$V)^2))
wind\$tau\_calc <- sqrt( ((wind\$tau\_U)^2) + ((wind\$tau\_V)^2))</pre>

# Direccion = arctan(v/u) ## angulo de los vectores U y V #Angulo de las componentes de velocidad wind\$ang\_speed <- atan(wind\$V/wind\$U)\*(180/pi) wind\$dir\_speed <- NA # Direccion del viento (a calcular adelante)

#Angulo de las componentes de Stress
wind\$ang\_stress <- atan(wind\$tau\_V/wind\$tau\_U)\*(180/pi)
wind\$dir\_stress <- NA ## Direccion del stress (a calcular
adelante)
}</pre>

#### Direccion del viento en funcion del angulo #### {

## Cuadrante I. U>0 y V>0
# dir\_speed = 90-ang + 180..... = 270-ang
wind\$dir\_speed[wind\$U >0 & wind\$V >0] <- 270wind\$ang\_speed[wind\$U >0 & wind\$V >0]
wind\$dir\_speed[wind\$U >0 & wind\$V >0] <- 90wind\$ang\_speed[wind\$U >0 & wind\$V >0] +180

## Cuadrante II. U>0 y V<0
#dir\_speedeccion del viento = abs(ang)+270
wind\$dir\_speed[wind\$U >0 & wind\$V<0]-abs(wind\$ang\_speed[wind\$U >0 & wind\$V<0])+270</pre>

## Cuadrante III. U<0 y V<0
#dir\_speedeccion del viento= 90-ang
wind\$dir\_speed[wind\$U <0 & wind\$V<0] <- 90wind\$ang\_speed[wind\$U <0 & wind\$V<0]</pre>

## Cuadrante IV U<0 y V>0
#dir\_speedeccion del viento = 90 + abs(ang)
wind\$dir\_speed[wind\$U <0 & wind\$V>0] <- 90 +
abs(wind\$ang\_speed[wind\$U <0 & wind\$V>0])

## Linea X+ U>0 y V==0
# Viento del oeste, dir\_speed=270
wind\$dir\_speed[wind\$U>0 & wind\$V==0] <- 270</pre>

## Linea X- U<0 y V==0 #Viento del este, wind\$dir\_speed[wind\$U<0 & wind\$V==0] <-90

## Linea Y+ X==0 #Viento del sur wind\$dir\_speed[wind\$U==0 & wind\$V >0] <- 180

## Linea Y- X=0 #Viento del norte wind\$dir\_speed[wind\$U==0 & wind\$V <0] <- 0

```
}
summary(wind)
```

library(tidyr)

library(data.table)

#### direccion del Stress en funcion del angulo #### ## Cuadrante I. U>0 y V>0 # dir\_stress = 90-ang + 180..... = 270-ang wind\$dir\_stress[wind\$tau\_U >0 & wind\$tau\_V >0] <- 270wind\$ang\_stress[wind\$tau\_U >0 & wind\$tau\_V >0] wind\$dir\_stress[wind\$tau\_U >0 & wind\$tau\_V >0] <- 90wind\$ang stress[wind\$tau U >0 & wind\$tau V >0] +180 ## Ctau\_Uadrante II. tau\_U>0 y tau\_V<0 #dir\_stresseccion del tau\_Viento = abs(ang)+270 wind\$dir\_stress[wind\$tau\_U >0 & wind\$tau\_V<0]<abs(wind\$ang\_stress[wind\$tau\_U >0 & wind\$tau\_V<0])+270 ## Ctau\_Uadrante III. tau\_U<0 y tau\_V<0 #dir stresseccion del tau Viento= 90-ang wind\$dir stress[wind\$tau U <0 & wind\$tau V<0] <- 90wind\$ang\_stress[wind\$tau\_U <0 & wind\$tau\_V<0] ## Ctau\_Uadrante Itau\_V tau\_U<0 y tau\_V>0 #dir\_stresseccion del tau\_Viento = 90 + abs(ang) wind\$dir\_stress[wind\$tau\_U <0 & wind\$tau\_V>0] <- 90 + abs(wind\$ang\_stress[wind\$tau\_U <0 & wind\$tau\_V>0]) ## Linea X+ tau\_U>0 y tau\_V==0 # tau\_Viento del oeste, dir\_stress=270 wind\$dir\_stress[wind\$tau\_U>0 & wind\$tau\_V==0] <- 270 ## Linea X- tau\_U<0 y tau\_V==0 #tau Viento del este, wind\$dir\_stress[wind\$tau\_U<0 & wind\$tau\_V==0] <-90 ## Linea Y+ X==0 #tau Viento del stau Ur wind\$dir stress[wind\$tau U==0 & wind\$tau V >0] <- 180 ## Linea Y- X=0 #tau Viento del norte wind\$dir\_stress[wind\$tau\_U==0 & wind\$tau\_V <0] <- 0 wind\$dir\_stress[is.na(wind\$dir\_stress)==T] <- 0 } #### Componente paralela a la costa #### #Puntos para definir linea de costa: P1 <- c(-106.295273, 23.093349) # Southern point P2 <- c(-106.493609, 23.304445) # Northern point # Along Rhumb (constant bearing) A.1.2. Cálculo de índice SSTGrad library(rgdal) library(raster) library(leaflet) library(ncdf4) library(geosphere) library(sf) library(tidyverse)

(D <- distRhumb (P1, P2)) #Distantcia # Angulo linea de costa (respecto al norte) (A <- bearingRhumb(P1, P2)) # 320 o -40: es igual

#Angulo entre direccion de viento y linea de costa wind\$angle\_speed <- (wind\$dir\_speed - A) \* pi / 180 #Angulo entre direccion del stress y linea de costa wind\$angle\_stress <- (wind\$dir\_stress - A) \* (pi/180)

## Proyeccion del viento sobre linea de costa: wind\$speed\_proy <- wind\$Wspeed \* cos(wind\$angle\_speed) ## Proyeccion del estres sobre la linea de costa wind\$stress\_proy <- wind\$Wstress \* cos(wind\$angle\_stress) summary(wind)

# Constantes: rho.aire <- 1.225 # Densidad aire Cd.fijo = 0.0013 rho.mar = 1025 # Coriolis om = (2\*pi / 86400) # rotacion terrestre grad = 23.17 # latitud Mazatlan rad = ((grad \* pi) / 180) #radian de latitud f = 2 \* om \* sin(rad) #coriolis

```
## Cd dinamico ##
```

#### { #Referencia: https://www.pfeg.noaa.gov/products/las/docs/wind\_calc\_detail s.html wind\$Cd.din <- NA #0 < Wspeed <=1 CD: 0.00218 wind\$Cd.din[wind\$Wspeed <=1]<- 0.00218 #1 < Wspeed < 3 m/s CD= (0.62 + 1.56/Wspeed)\*0.001 wind\$Cd.din[wind\$Wspeed >1 & wind\$Wspeed <3] <-(0.62+(1.56/wind\$Wspeed[wind\$Wspeed >1 & wind\$Wspeed <3]))\*0.001 # 3 <= Wspeed < 10, Cd: 0.00114 wind\$Cd.din[wind\$Wspeed >=3 & wind\$Wspeed <10] <-0.00114 # 10 < Wspeed : CD= (0.39 + 0.65\*Wspeed)\*0.001 windCd.din[windWspeed >= 10] <- (0.49 +(0.065\*wind\$Wspeed[wind\$Wspeed >= 10]))\*0.001

### Tau calculada de la proyeccion de Wspeed sobre la costa "speed\_proy" wind\$tau\_proy\_calc <- rho.aire \* wind\$Cd.din \* (wind\$speed\_proy) \*abs(wind\$speed\_proy) # Unidades kg/m3 (m2/s2) # kg m s2

library(lubridate) library(dplyr)

#datos de SST MODIS setwd("/var/DATOS/Satelital/SST/GdC/") load("SST(2002-2021)qf.Rdata")

fyear <- 2002 lyear <- 2021

```
names(SST$SST) <- SST$dateUTC
sst <- SST$SST[[which(year(SST$dateUTC) >= fyear &
year(SST$dateUTC) <= lyear)]]
rm(SST)
In costa<-
readOGR("~/Documentos/SSTGrad/mazatlan_In.shp") #linea
paralela a la costa de MZT
mazatlan pol <-
readOGR("~/Documentos/SSTGrad/new pol.shp") #poligono
de 30x120km paralelo a la costa de MZT
fecha <- substr(names(sst),start = 2, stop = 11)
fecha<-paste0(substr(fecha, 1, 4),"-",substr(fecha, 6, 7), "-
",substr(fecha, 9, 10))
fecha
setwd("~/Documentos/SSTGrad")
if (!dir.exists("./tempRDS")) {
 dir.create("./tempRDS")
}
for (ii in 1:nlayers(sst)) {
 #ii=c(1:12)
 datos <- sst[[ii]] #nombre de la variable para extraer los
datos
 masked <- raster::mask(x = datos, mask= mazatlan_pol)
 cropped <- crop(x = masked, y = extent(mazatlan_pol))
 df<-as.data.frame(cropped, xy=TRUE)
 colnames(df)<-c("x","y","SST_px")
 df.0=df[!is.na(df$SST_px),] #se eliminan los na's
 if (length( row.names(df.0))<=0){
  next
 }
 df.1 = dist2Line(df.0[,1:2], In_costa) #obtiene la distancia de
la linea de costa a cada punto dentro del poligono
 df.dist<-as.data.frame(df.1)
 df.dist$SST_px<-df.0$SST_px
 name2=paste0("tempRDS/", fecha[ii], ".rds")
 saveRDS(df.dist, file=name2)
 #guarda el archivo en .rds
#Revisar los graficos
#obtener los graficos de puntos
setwd("~/Documentos/SSTGrad/tempRDS")
archivos1<-list.files(pattern = ".rds")
setwd("~/Documentos/SSTGrad")
if (!dir.exists("./temppng")) {
 dir.create("./temppng")
}
for (ii in 1:length(archivos1)){
```

```
LargeName =
paste0("~/Documentos/SSTGrad/tempRDS/",archivos1[ii])
 RDS = readRDS(LargeName)
 NombreJPG = substr(archivos1[ii],start=1,stop=10)
 frmname<-paste0("temppng/",NombreJPG, ".jpg")
 jpeg(file=frmname, quality = 100)
 if(length(RDS)>3){
  plot(RDS$SST_px ~ RDS$distance, ann = FALSE)
  mtext("Distancia [m]",1,2.5, col = "darkslategrey", font = 2);
mtext("Temperatura [°C]",2,2.5, col = "darkslategrey", font =
2) #Cambié a castellano
  mtext(substr(archivos1[ii],start = 1, stop = 10),3,1, adj =0.5
line = -1.8 ,cex = 1.5, col = "navyblue")
 }
 dev.off()
}
#Obtener datos de las pendientes
setwd("~/Documentos/SSTGrad/tempRDS")
archivos1<-list.files(pattern = ".rds")
#no hay que nombrar este directorio si la carpeta ya existe
setwd("~/Documentos/SSTGrad")
if (!dir.exists("./pendientes")) {
 dir.create("./pendientes")
pendiente.ts<-data.frame(fecha=1, bb=1,U_b=1,P_b=1)
for (ii in 1:length(archivos1)){
 RDS = readRDS(archivos1[ii])
 fecha <- substr(archivos1[ii],start = 1, stop = 10)
 if (length( row.names(RDS))<=40){
  next
 }
 X <- RDS$distance[which(RDS$distance<= 30000)]
 Y <- RDS$SST_px[which(RDS$distance<= 30000)]
 if (length(X)<=10){
  next
 }
 temp1.lm<-lm(Y \sim X)
  RegresionResumen=summary(temp1.lm)
 temp1.lm$coefficients
 bb =(RegresionResumen$coefficients[2,1])# valor de la
pendiente "b" en (°C/metro)
 U_b=(RegresionResumen$coefficients[2,2])# incertidumbre
de la pendiente U(b)
 P_b=(RegresionResumen$coefficients[2,4]) # P-value de la
pendiente
             p-value(b)
 # r cuadrada
 summary(temp1.lm)$r.squared
```

```
56
```

```
StartPlot <- 0 #Antes Xmin
 EndPlot <- 30000
 ## Abrir el grafico
 frmname<-
paste0("~/Documentos/SSTGrad/pendientes/",fecha, ".png")
 png(frmname, width = 10, height = 10, units = "cm", res =
400)
 #jpeg(file=frmname, quality= 100)
 plot(X,Y,xlim = c(StartPlot,EndPlot), pch = 19, cex = 0.65,
    xaxs = "i", yaxs = "i", axes = FALSE, ann = FALSE,
    Ity = 1, col = "dodgerblue3")
 box(Ity = 1, col = "dimgray")
 axis(1,at = seq(StartPlot,EndPlot,by = 5000),
    labels = seq(StartPlot,EndPlot,by = 5000)/1000, cex.axis
= 0.75, tck = -0.02, col.ticks = "dimgray", col = "dimgray")
 axis(2,at = seq(20,35,by = 0.5),tck = -0.02,labels = TRUE,
col.ticks = "dimgray",col = "dimgray",
    las = 1, cex.axis = 0.75)
```

```
#axis(1,at = seq(StartPlot,EndPlot,by = 5000),tck = -
0.02, col.ticks = "dimgray", col = "dimgray", labels = TRUE,
cex.axis = 0.8) # MEJORAR?
#axis(2,at = seq(20,30,by = 0.5),tck = -0.02,col.ticks =
"dimgray",col = "dimgray",labels = TRUE,las = 1, cex.axis =
0.8)
 mtext("Distancia [km]",1,2.5, col = "darkslategrey", font = 2);
mtext("Temperatura [°C]",2,2.5, col = "darkslategrey", font =
2) #Cambié a castellano
 mtext(fecha,3,1, adj =0.5, line = -1.8, cex = 1.5, col =
"navyblue")
 abline(temp1.lm,col="red",lwd=2,lty=1)
 ## Cierra el grafico creado inmediatamente despues de
terminarlo:
 dev.off()
 #obtener matriz con fecha, pendiente, incertidumbre y p-
value
 pendiente.dia <-data.frame(fecha, bb,U_b,P_b)
```

```
pendiente.dia <-data.irame(recna, bb,0_b,P_b)
pendiente.ts <- rbind(pendiente.ts, pendiente.dia)
```


#### A.2. SSTGrad: polígono y regresiones lineales positivas y negativas

Figura 40. Ejemplo de cálculo del índice SSTGrad para el año 2014-12-21. a) Distribución de SST y el transecto de 120 x 30 km (rectángulo negro) al lado de Mazatlán (punto negro) México, entrada del Golfo de California Datos de MODIS-Aqua, píxel resolución ~4 km. b) Regresión lineal positiva de SST vs. distancia a la costa en un transecto de 30 x 30 km, gradiente frío. c) Regresión lineal negativa 2017-06-11 de SST vs. distancia a la costa en un transecto de 30 x 30 km, gradiente cálido. Cada punto azul es un píxel.

### A.3. Protocolo de calibración del sensor *Total Algae* con rodamina de la sonda EXO2

Autora: Lic. en C. T. Andrea Rebeca Lara Cera Co-autores: Martín Rangel García, Joan Albert Sánchez Cabeza.

El sensor de Clorofila *a* (*Total Algae Chl & BGA*) de la sonda EXO2 puede ser calibrada según un procedimiento descrito en su manual, que consta de uno o dos puntos. En este protocolo se describe un procedimiento alternativo para obtener una calibración de 10 puntos con rodamina WT. Debido a que las soluciones de calibración son muy diluidas e inestables, deben usarse el mismo día de la preparación. En el manual se indican en amarillo las actividades del día 1. Se espera que el resto de actividades se puedan realizar completamente el día 2.

Rodamina WT 20% CAS: 37299-86-8, Formula molecular:  $C_{29}H_{29}CIN_2Na_2O_5$ Peso molecular: 566.99 g/mol Densidad: 1.16 g/mL



Figura A.3.1. Propiedades y esquema de la molécula de rodamina WT.

Materiales

- EXO2 con sonda Total algae.
- Copa de calibración
- Pilas tipo D
- Laptop con software KOR-EXO
- Rodamina WT 20%.
- Pequeña botella para transferir rodamina (5 – 10 mL).
- Agua desionizada para las soluciones (>5 L)

Almacenamiento de la solución original

- Mantener en su contenedor perfectamente cerrado en un lugar fresco, seco y bien ventilado a temperatura ambiente.
- Conservar el colorante en un lugar oscuro para evitar exposición a la luz.
- Guardar la botella recubierta con papel aluminio en un armario cerrado alejado de las ventanas.

- Agua destilada para limpieza.
- Báscula > 1 kg.
- Báscula analítica.
- Pipeta automática 100 1000 μL.
- Pipeta automática 1 10 mL.
- Matraz aforado de 1 L.
- 10 matraces aforados de 500 mL.
- Papel de aluminio abundante.
- En caso de fallo del aire acondicionado, transferir a un laboratorio que sí tenga.
- En caso de fallo de luz prolongado, transferir a una vivienda con aire acondicionado.

Preparación de la Solución 1

Debido a la alta concentración de la rodamina WT disponible, el proceso requiere la

producción de una solución intermedia de menor concentración (Solución 1). Todas las operaciones con rodamina se deben realizar sin luz y con materiales recubiertos con aluminio.

## Alícuota de trabajo

Para evitar la manipulación excesiva de la solución original, se tomará una alícuota de trabajo:

- Limpiar y secar en el horno una pequeña botella de vidrio.
- Una vez seca, dejar que se enfríe.
- Transferir rodamina WT a una pequeña (5 o 10 mL) botella de vidrio ámbar recubierta de aluminio.
- Marcar externamente el contenido y fecha.
- Guardar la botella original.

Solución 1

- Limpiar y secar en el horno el matraz volumétrico de 1.0 L.
- Una vez totalmente seco, dejar que se enfríe.
- Calibrar su volumen con agua destilada 10 veces (reutilizar el agua destilada).

Se necesita una báscula que pese > 1 kg.

- Calcular el volumen promedio y la desviación estándar. Anotarlo en la hoja "calibración".
- Agregar agua desionizada sin llegar a la marca de aforo.
- Calibrar 500 µL de la pipeta con agua destilada. Anotar el promedio y la desviación estándar.
- Añadir 500 μL de la rodamina en la alícuota de trabajo al matraz.
- Agitar.
- Llenar completamente con una pipeta beral. Adicionar agua cuidadosamente evitando que queden adheridas al cuello del matraz gotas de agua.

- Completar el volumen a 1L y homogeneizar manualmente o sobre parrilla de agitación.
- Cubrir el matraz con papel de aluminio y marcar externamente.

## Soluciones de calibración

Los volúmenes que añadir a cada matraz volumétrico de 500.0 mL son los indicados en la hoja Excel: 0, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000  $\mu$ L. Usar la pipeta 100 – 1000  $\mu$ L para las primeras adiciones).

 Limpiar y secar al horno 10 matraces volumétricos de 500.0 mL.

- Anotar un número [1, 10] en cada botella.
- Calibrar (10 veces) cada matraz con agua destilada.
- Anotar el promedio y desviación estándar de cada botella.
- Para cada matraz:
  - Llenar parcialmente con agua destilada.
  - Calibrar el volumen de la pipeta (10 veces).
  - Anotar el promedio y su desviación estándar.
  - Añadir la rodamina WT al matraz.
  - Completar el volumen a 500.0 mL, tapar y homogeneizar.
  - Envolver con papel aluminio, marcar el número de botella y almacenar a temperatura en lugar oscuro hasta su uso (el mismo día).

## Calibración

Dado que la intensidad de fluorescencia de la rodamina WT depende de la temperatura, registraremos la temperatura y la Clorofila *a* medida con la EXO2. La calibración de la sonda Total algae se debe realizar con las sondas de temperatura y Total algae destapadas (tapar las otras). Preparación de la EXO2

 Conectar la laptop a la alimentación e iniciar el Bluetooth.

- Abrir KOR-EXO.
- Poner pilas nuevas a la EXO2.
- Iniciar Bluetooth de la EXO2 con el imán.
- Si no lo hace automáticamente, apretar "buscar la sonda" en la página principal de la EXO2.

Medida para cada matraz volumétrico

- Llenar la copa de calibración hasta la primera marca.
- Introducir las sondas dentro de la copa.
- Esperar unos segundos hasta que la medida de temperatura se estabilice.
- Iniciar el registro de datos y medir durante aproximadamente 100 segundos.
- Detener el registro.
- Descartar la solución.
- Enjuagar con agua destilada y secar bien con papel limpio.
- Proceder con las otras soluciones.

#### Datos

- Descargar los datos de la laptop y usar el script para leer los datos.
- Registrar la temperatura y Clorofila a medida (y desviaciones estándar) en la hoja Excel.
- Realizar una regresión lineal.
- Reportar los resultados.

#### A.4. Protocolo de calibración del sensor Total Algae de la sonda EXO2 con dos puntos

Para la calibración de dos puntos de la sonda EXO2 se realizará con una solución estándar de rodamina. Para el primer punto de calibración se utilizará agua desionizada (0  $\mu$ g/L) y para el segundo se utilizará una disolución de rodamina para una señal de Clorofila *a* esperada de 50  $\mu$ g/L.

1. Preparación de solución estándar de rodamina (2 500 µg/L)

Preparar el mismo día de la calibración.

- Abrir el archivo Excel de calibración.

- Limpiar y secar en el horno 1 matraz volumétrico de 500 mL.

- Calibrar (10 veces) el matraz con agua destilada: usar la hoja "matraz de 500 mL" del libro Excel.

- Anotar el promedio y desviación estándar en la hoja de cálculo.

- Agregar agua desionizada sin llegar a la marca de aforo.

- Calibrar (10 veces) el volumen de la pipeta con agua destilada: usar la hoja "pipeta" del libro Excel.

- Anotar el promedio y desviación estándar en la hoja de cálculo.

- Añadir 2500  $\mu L$  de rodamina del stock (9.94 x 104  $\mu g/L).$ 

- Completar el volumen a 500 mL, tapar y homogenizar.

- Cubrir el matraz con papel de aluminio, y guardar en un lugar oscuro hasta su uso (el mismo día).

2. Calibración de la sonda del sistema EXO2

La calibración se realizará un día previo a la toma de muestras.

La fluorescencia de la rodamina WT depende de la temperatura, por ello se registrará la temperatura medida con la EXO2 durante la calibración.

2.1. Preparación de la EXO2

- Conectar la laptop a la alimentación e iniciar el Bluetooth.

- Abrir KOR-EXO.

- Poner pilas a la EXO2.

- Si no se inicia automáticamente, iniciar Bluetooth de la EXO2 con el imán.

- Si no lo hace automáticamente, apretar "buscar la sonda" en la página principal de KOR-EXO.

2.2. Calibración a 2 puntos

- Destapar la sonda de Clorofila *a* (BGA-PC/Chlor) y de temperatura (Conductivity/Temperature).

- Llenar la copa de calibración hasta la primera marca con agua desionizada.

- Introducir las sondas dentro de la copa y agitar suavemente para eliminar burbujas.

- Esperar hasta que se estabilice la medida de temperatura (normalmente menos de un minuto).

- KOR-EXO: entrar al menú de Calibrate, seleccione BGA-PC/Chlor y posteriormente Chl µg/L.

o Seleccione calibración de 2 puntos e ingrese el valor 0 para el primer punto.

o Iniciar la calibración: una vez que las medidas sean estables (menos de un minuto) hacer clic en Apply para aceptar el punto de calibración.

o Descartar la solución.

o Secar bien con papel limpio el sensor y la copa de calibración.

- Llenar la copa de calibración hasta la primera marca con la solución estándar.

- Introducir las sondas dentro de la copa y agitar suavemente para eliminar burbujas.

- Esperar hasta que se estabilice la medida de temperatura (normalmente menos de un minuto) y anotarla en la hoja Excel. La incertidumbre es de 0.01 / 2 / raíz (3) = 0.003 °C.

KOR-EXO:

o Ingresar el valor de Clorofila *a* esperada (~ 50 lg L-1) para el segundo punto de calibración en la hoja Excel.

o Haga clic en la opción Proceed de la ventana emergente.

o Una vez que los datos estén estables seleccione Apply para aceptar el segundo punto de calibración.

o Finalmente haga clic en Complete. Observe la pantalla de resumen de calibración y el QC score. o Haga clic en Exit para regresar al menú de calibración y luego en las flechas hacia atrás para llegar al menú principal.

- La rodamina utilizada se colocará en una botella de residuos para su posterior manejo.

- Enjuagar la sonda con agua purificada para evitar dejar residuos de Rodamina WT, posteriormente séquela.

## A.5. Determinación de Clorofila a por el método espectrofotométrico

Autora: Lic. en C. T. Andrea Rebeca Lara Cera

Co-autores: Jorge Gerardo Pichardo Velarde, Joan Albert Sánchez Cabeza, Rosalba Alonso Rodríguez

Equipo y material

- Botella van-Dorn
- Botellas de plástico de 2 L de capacidad (1 por muestra simple).
- Geles refrigerantes.
- Hielera.
- Filtros de membrana de 47 mm de diámetro (Filtros GF/F 47 mm Whatman: 1 por muestra simple)
- 1 piseta (200 mL).
- Tubos de centrífuga de 50 mL de polipropileno graduados y con taparosca.
- Pipetas de transferencia de 1 o 3 mL.

- Celdas de cristal para espectrofotómetro con longitud de trayectoria de 1 cm.
- Equipo de filtración (embudo de 250 mL, matraz kitasato de 1 L, soporte de membrana filtrante, pinzas de sujeción, manguera de succión, bomba de vacío).
- Pinzas planas.
- Centrífuga
- Espectrofotómetro.
- Agua destilada.
- Acetona (99.60%).
- Carbonato de magnesio.

## Muestreo y almacenamiento

Se recolectarán muestras de agua de mar de la zona eufótica a 0.5 m de profundidad, con la ayuda de una botella van-Dorn de 5 L colocada de manera horizontal. El contenido de la botella se vaciará a una botella de plástico de 2 L, la cual será etiquetada con el código de la estación, fecha y hora local de colecta, y se almacenará en una hielera con gel refrigerante para evitar la degradación del pigmento por efecto del calor y/o de la luz directa del sol.

## Preparación de reactivos

Acetona al 90%: Medir con una probeta de 100 mL 97 mL de agua destilada en un matraz aforado de un litro y se afora con acetona (99.60%). La mezcla se almacena en una piseta.

## Método

- a) Preparación de la muestra
- Montar el equipo de filtración, compuesto por un matraz kitasato de 1 L conectado a una manguera de succión y a una bomba de vacío. Sobre el matraz Kitasato se coloca un soporte para membrana filtrante de 47 mm, con un filtro de fibra de vidrio (Whatman GF/F 47 mm) y un embudo de 500 mL de capacidad, el cual se sujeta con unas pinzas de sujeción.
- 2. Agitar vigorosamente la muestra y medir 1 L en una probeta aforada de 1 L. Anotar la temperatura ambiente.
- 3. Filtrar el volumen de agua previamente medido en el embudo hasta observar un cambio de color en el filtro (de color blanco a café/amarillo), o repetir a3 hasta que la filtración sea ineficiente. Drenar el filtro completamente bajo succión antes de sacarlo del equipo de filtración. Anotar el volumen filtrado por muestra.
- 4. Retirar el filtro con pinzas planas, doblar el filtro sobre sí mismo al menos 2 veces y colocarlo en un tubo de centrifuga etiquetado con plumón permanente.

- 5. Agregar de 5 a 10 mL de acetona al 90% y triturarlo hasta obtener una consistencia muy fina.
- 6. Aforar a 20 mL de acetona al 90 % el tubo con la muestra triturada. Tapar el tubo, dejar reposar la muestra con los pigmentos extraídos en congelación (-20°C) por 24 horas. Mantener la muestra en completa oscuridad y de manera vertical para evitar derrames.



Figura A.5.1. a) Sistema de filtrado montado, b) Retiro de filtro con pinzas, c) Preparación de la muestra para ser triturada. d) Almacenamiento de la muestra antes de su lectura.

- b) Medida de la muestra
- 7. Encender el espectrofotómetro 15 minutos antes de comenzar la medición de las muestras.
- 8. Sacar la muestra del congelador y centrifugar durante 20 minutos a 4000 rpm y 4°C.
- 9. Decantar el líquido sobrenadante de la muestra con ayuda de una pipeta de transferencia sin revolver el fondo, en una celda del espectrofotómetro limpia.
- Analizar la muestra en el espectrofotómetro contra una celda que contenga acetona al 90% (Blanco), a las longitudes de onda de 750 nm, 664 nm, 647 nm y 630 nm. <u>Nota</u>: La longitud de 750 nm permite corregir los coeficientes de extinción de las otras longitudes de onda.
- 11. Anotar datos de las absorbancias obtenidas para obtener la concentración de CI-a de cada muestra.



Figura A.5.2. a) Centrifugación de la muestra, b) Líquido sobrenadante, c) Medición de sobrenadante en celda.

Cálculo de concentración de Cl-a

La concentración de Clorofila *a* en la celda (C<sub>1</sub>) se determina con la ecuación para una mezcla de fitoplancton (Jeffrey y Humphrey, 1975):

$$C_1(\mu g \ mL^{-1}) = 11.85 \ E_{664} - 1.54 \ E_{647} - 0.08 \ E_{630} \tag{1}$$

La concentración de Clorofila *a* en la muestra de agua de mar C<sub>2</sub>, para una mezcla de fitoplancton, se calcula como:

$$C_2(\mu g \ L^{-1}) = \frac{C_1(\mu g \ mL^{-1}) * 20 \ (mL)}{V(L)}$$
(2)

donde C es la concentración del extracto calculada con la ecuación 2 y V es el volumen de agua filtrado.

Transformación de unidades

## A.6 Eventos de surgencia identificados



Figura A.6.1. Evento de surgencia año 2004. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.2. Primer evento de surgencia año 2005. a) Series de tiempo Cl-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. Cl-a



Figura A.6.3. Segundo evento de surgencia año 2005. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.4. Evento de surgencia año 2006. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.5. Evento de surgencia año 2007. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b)correlograma sin desfase c)correlograma con desfase, d)correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.6. Evento de surgencia año 2008. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.7. Evento de surgencia año 2009. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.8. Evento de surgencia año 2010. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.9. Primer evento de surgencia año 2011. a) Series de tiempo Cl-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. Cl-a



Figura A.6.10. Segundo evento de surgencia año 2011. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.11. Primer evento de surgencia año 2012. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.12. Segundo evento de surgencia año 2012. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. CI-a



Figura A.6.13. Primer evento de surgencia año 2014. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad CUI y OxSat vs. CI-a



Figura A.6.14. Segundo evento de surgencia año 2014. a)Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b)correlograma sin desfase c)correlograma con desfase, d)correlaciones cruzadas de las series SSTGrad CUI y OxSat vs. CI-a



Figura A.6.15. Tercer evento de surgencia año 2014. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad CUI y OxSat vs. CI-a



Figura A.6.16. Evento de surgencia año 2015. a) Series de tiempo Cl-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad y CUI vs. Cl-a



Figura A.6.17. primer evento de surgencia año 2021. a) Series de tiempo CI-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) correlograma con desfase, d) correlaciones cruzadas de las series SSTGrad CUI y OxSat vs. CI-a



Figura A.6.18. Segundo evento de surgencia año 2021. a) Series de tiempo Cl-a SSTGrad y CUI, b) correlograma sin desfase c) Correlograma con desfase, d) Correlaciones cruzadas de las series SSTGrad CUI y OxSat vs. Cl-a



# A.7 Análisis de Ondoleta (Wavelet y Biwavelet)

Figura A.7.1. Análisis de ondoleta para la serie de saturación de oxígeno en la Boya de recalada recortada a trozos de 2014 a 2021. La barra de colores indica el poder de las frecuencias.



Figura 7. 2. Análisis de ondoleta cruzada entre CI-a y saturación de oxígeno en la Boya de recalada recortada a trozos de 2014 a 2021. Las diferencias de fase (flechas) derecha indican que las series se encuentran en fase, y a la izquierda la relación es antifase. La barra de colores indica el poder de las frecuencias.