

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO
FACULTAD DE RECURSOS NATURALES
ESCUELA DE CIENCIAS DEL MAR

**Variabilidad estacional y descripción de eventos de “hotspot” de
óxido nitroso (N_2O) en la zona de surgencia de Chile central
($\sim 36.5^\circ$): Un estudio de serie de tiempo (2002-2011)**

Trabajo de Titulación para optar al Título de Oceanógrafo

por

Valentina Besoain Meneses

2013

Comisión de Titulación:

Profesor Guía :	Dra. Laura Farías.
Profesor :	Dr. Aldo Montecinos.
Profesor :	Dr. Samuel Hormazabal.

AUTORIZACIÓN DE USO

Al presentar esta Tesis como requisito para la obtención del Título de Oceanógrafo, autorizo a la biblioteca de la Escuela de Ciencias del Mar de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, para que disponga libremente de ella. Autorizo además reproducciones parciales o totales de esta Tesis sólo con fines académicos.

Valentina Besoain Meneses

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mi profesora guía Laura Farías por la confianza que tuvo al creer en mí, por su apoyo y dedicación, además por darme la posibilidad de formarme profesionalmente.

A mis compañeras de oficina que hicieron más agradable mi estadía, al igual que a todo el PROFC.

A mi familia Verónica, German y Sacha, agradecer por su amor y apoyo incondicional durante todos estos años, lo que ha logrado que pueda terminar mis estudios con éxito, al igual que a Winnie y Muñe.

A Cristian Ruiz, Juan Vidal, Cristina Galarce y Adrián Bustamante, por su amistad y compañía durante mis años de estudiante.

A Amilcar por su amor, paciencia y leal compañía.

Finalmente, a todas las personas que de alguna u otra forma colaboraron en este trabajo.

INDICE

Presentación	
Comisión de tesis	i
Autorización de uso	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimiento	iv
Contenidos	v
RESUMEN	vii
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	
Objetivo General	6
Objetivos Específicos	6
HIPÓTESIS DE TRABAJO	7
MATERIALES Y METODOS	
Área de estudio.	8
Caracterización de la acumulación de N₂O o hotspot.	10
Contenido de N₂O en distintas capas de la columna de agua.	10
Registro de viento.	11
Estimación de flujos a través de la interfase océano-atmósfera.	12

Gradiente de oxígeno en la columna de agua.	13
Funciones ortogonales empíricas	14
RESULTADOS	
Distribución temporal de variables oceanográficas.	15
Distribución temporal de variables biogeoquímicas.	16
Caracterización de los hotspot.	25
Variabilidad del viento.	28
Estimación de los flujos de óxido nitroso a través de la interfase océano-atmósfera.	31
Correlaciones entre variables físicas y biogeoquímicas.	32
Análisis de variación.	36
DISCUSION	
Condiciones oceanográficas.	39
Hotspot: altas acumulaciones de óxido nitroso y su consecuencia para el intercambio con la atmósfera.	45
Viento como forzante de los hotspot.	48
Intercambio océano-atmósfera de óxido nitroso.	49
CONCLUSIONES	50
REFERENCIAS	51

RESUMEN

El óxido nitroso (N_2O) es un importante gas modificador del clima, producido en el océano principalmente por procesos microbianos como nitrificación y desnitrificación; procesos que dependen de la concentración de oxígeno disuelto, materia orgánica (e.g., clorofila) y formas biodisponibles de N (e.g., amonio y nitrato). A partir de la serie de tiempo COPAS de frecuencia mensual y obtenida desde el año 2002 al 2011 en la zona de surgencia de Chile central ($36^\circ 30.80' \text{ S}$ $73^\circ 7.75' \text{ W}$), se describe la variación estacional de variables oceanográficas tradicionales (incluida el N_2O) y se identificaron estructuras de altas concentraciones de N_2O , denominadas hotspot, cuyas concentraciones superan 4.5 veces la anomalía promedio. La variación de N_2O muestra una clara tendencia estacional, con una cierta variabilidad interanual claramente visible a través de la presencia de hotspot durante los años 2004, 2006, 2008 y 2010. Estos hotspot se observaron durante los meses de diciembre y enero entre los 15 y 50 m de profundidad, asociados a niveles hipóxicos con cierta acumulación de nitritos y condiciones favorables a la surgencia lo que sugiere que estas estructuras son controladas por el viento. Sin embargo, no se encontró una correlación significativa entre la intensidad del viento o el viento acumulado y el contenido de N_2O . Los análisis de componente principales y correlaciones mostraron que la variación de N_2O está solo relacionada significativamente con el contenido de clorofila, sin embargo esta variable por sí sola no explica la presencia de hotspot de N_2O , es debido a esto que se sugiere que es la comunidad microbiana favorecida por la gran disponibilidad de materia orgánica la responsable de la producción de estos altos niveles de este gas invernadero en una estratificada columna de agua, lo que posteriormente se traduce en un eminente flujo hacia la atmósfera. Además se sugiere que los hotspot son eventos transientes de una mayor frecuencia (escala semanal asociada a ciclos activos y relajados de la surgencia), cuya variabilidad no puede ser resuelta con observaciones mensuales.

INTRODUCCIÓN

El óxido nitroso (N_2O) es un gas invernadero considerado como uno de los principales modificadores del clima, ya que contribuye al efecto invernadero en un 5-6% (Houghton *et al.*, 1996), tiene un potencial de calentamiento cerca de 200-300 veces mayor que una molécula de dióxido de carbono (CO_2), además se caracteriza por un alto tiempo de residencia entre 114 y 120 años (Prather, 1998). En la estratósfera, este gas es destruido fotoquímicamente formando radicales de óxido nítrico (NO) los cuales participan en una de las vías de destrucción de la capa de ozono (Ravishanka *et al.* 2009).

El N_2O se encuentra en concentraciones trazas en la atmósfera (325 ppb en el año 2012, National Oceanic and Atmospheric Administration), nivel que viene siendo incrementado por la actividad antropogénica desde la revolución industrial a una tasa de 0.25% por año (Khalil & Ramussen., 1988). Este aumento es atribuido principalmente a la utilización de fertilizantes nitrogenados, catalogando a la producción de alimentos como la mayor actividad antropogénica emisora de N_2O (Kroeze *et al.* 1999; Galloway *et al.* 2004; Syakila *et al.* 2011). Una gran parte de estos fertilizantes son depositados en estuarios y océanos particularmente en regiones costeras; provocando un ingreso elevado de nutrientes (eutrofización), que fomenta la productividad del ecosistema disminuyendo la diversidad de este (Rabalais *et al.* 2009). A este fenómeno antropogénico, se suma la fertilización natural que causa la surgencia costera, donde los nitratos son llevados a la superficie, favoreciendo la productividad primaria. La condición de eutrofización genera un gran flujo de materia orgánica que conlleva a un consumo elevado de oxígeno disuelto (O_2), el que estimula la actividad microbiana responsable de la producción de N_2O .

Distintas vías microbianas son responsables de la producción de N_2O , sin embargo sólo, dos rutas son las principales, la nitrificación y desnitrificación. La nitrificación consiste en la oxidación de amonio a nitrato (NH_4^+ a NO_3^-), proceso realizado por organismos quimioautótrofos obligados, es decir a través de la oxidación de compuestos orgánicos obtienen energía para fijar el dióxido de carbono y así poder crecer (Arp *et al.*, 2003). Esta

oxidación es llevada a cabo en dos etapas, la primera se denomina amonio-oxidación o nitrificación primaria y es realizada por arqueas y bacterias amonio-oxidantes siendo la más conocida la *Nitrosomonas spp.* Esta etapa consiste en la oxidación de amonio a nitrito ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^-$) por vía hidroxilamina (NH_2OH), utilizando O_2 para poder oxidar las especies nitrogenadas.

La otra etapa de la nitrificación es la denominada nitrito-oxidación o nitrificación secundaria, que es realizada por bacterias nitrito oxidantes, como por ejemplo *Nitrobacter spp.*, en donde el NO_2^- es oxidado a NO_3^- ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$). Esta oxidación es realizada en aguas oxigenadas, sin embargo en aguas con niveles cercanos a 22 μM de O_2 , la producción de N_2O aumenta (Goreau *et al.*, 1980). Antes se creía que la nitrificación se generaba exclusivamente en zonas donde la incidencia lumínica era limitada, menor al 1% (Ward, 1985), ya que la luz visible inhibiría ciertas enzimas involucradas en la nitrificación, sin embargo Yool *et al.* (2007) sugiere que este proceso se produce en la capa fótica, suministrando nutrientes nitrogenados principalmente NO_3^- a esta zona, basándose en la oxidación de nutrientes autóctonos.

El origen de los nutrientes (amonio o nitrato) se relaciona con el tipo de producción primaria en el océano. La producción de materia orgánica basada en la asimilación de nutrientes generado en la capa fótica se conoce como ‘producción regenerada’ y se caracteriza por poder mantener la biomasa del sistema. En cambio el ingreso de nitrógeno nuevo o alóctono a la capa fótica, se conoce como ‘producción nueva’, donde los principales procesos de suministro de nutrientes nitrogenados a esta zona son a través de la surgencia, difusión y fijación de nitrógeno atmosférico (Eppley & Peterson, 1979). Este proceso es responsable del aumento de la productividad y de la biomasa de los niveles tróficos superiores.

La desnitrificación por el contrario, es el proceso respiratorio (no asimilativo) donde los compuestos nitrogenados oxidados actúan como aceptores de electrones en vez del O_2 , resultando en una reducción secuencial de $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$, esta vía es realizada por microorganismos heterotróficos facultativos (Zumft, 1997) en aguas con

concentraciones limitadas de oxígeno ($O_2 < 5 \mu M$) (Codispoti *et al.*, 2001), como en zonas de mínima de oxígeno (ZMO) o zonas con grandes acumulaciones de materia orgánica como la piconclina, donde la desnitrificación puede ocurrir en partículas o micronichos subóxico o anóxicos. Esta reducción de especies resulta en un proceso de pérdida de nitrógeno biodisponible en el océano el que puede tardar $\sim 10^4$ años en remover todo el NO_3^- del océano si no fuese compensada por ingresos de N a través de procesos como la fijación del nitrógeno (Codispoti *et al.*, 1988).

Esta vía microbiana está catalizada por cuatro enzimas diferentes, las que reaccionan de distinta manera a la concentración de O_2 disuelto (Ferguson, 1994). Sin embargo este proceso se puede dividir en dos partes según la concentración de O_2 disuelto presente en el agua; cuando existen condiciones subóxicas o anóxicas ($< 4.4 \mu M$) el N_2O es consumido resultando como producto final N_2 (Farías *et al.*, 2009a), proceso denominado desnitrificación total. Mientras que a medida que aumenta la concentración de O_2 disuelto, la enzima responsable de la reducción del N_2O a N_2 (óxido nitroso reductasa) genera una acumulación de N_2O (Castro & Farías, 2004), proceso llamado desnitrificación parcial. Es por esto que la cantidad de N_2O depende del equilibrio entre los procesos de producción N_2O y consumo (Farías *et al.*, 2009b).

El océano es una fuente de N_2O hacia la atmósfera contribuyendo un 25% del aporte global relativo a otras fuentes como los ecosistemas terrestres (Nevinson *et al.*, 1995) y aporta anualmente 4-12 Tg a la atmósfera (Bange *et al.*, 1996). Las zonas de surgencias presentan flujos que van desde 0.31- 0.48 Tg año⁻¹ y representan el 3-10% de las emisiones anuales. Las zonas de surgencias solo representan un pequeño porcentaje respecto a otras zonas, como el océano abierto (40%), estuarios (33%) o mares marginales y aguas costeras (25%) (Bange *et al.*, 1996).

Las zonas de surgencia costera emiten una cantidad de gas considerable, teniendo en cuenta que estas áreas representan en total un 2% de la superficie del planeta, por lo que se les considera como una importante fuente de N_2O a la atmósfera. Esto se debe además a que el proceso de surgencia produce una excesiva carga de materia orgánica, la cual sedimenta

provocando un agotamiento en la concentración de O_2 , estimulando la producción de N_2O en aguas subsuperficiales, las cuales producto del proceso de surgencia son ventiladas aumentando el intercambio océano-atmósfera.

En la columna de agua, las zonas de surgencia pueden presentar zonas de alta producción y acumulación de N_2O , generando estructuras con altas concentraciones de este gas las cuales no han sido registradas en otros ecosistemas del océano denominadas hotspot. La máxima concentración de N_2O , hasta ahora reportadas fueron registradas en la plataforma continental India, con un máximo de 436 nM y una saturación de 8250 % (Naqvi *et al.*, 2000), sin embargo en Chile central también fueron reportados, con concentraciones de N_2O superiores a 245 nM y con saturaciones sobre 2456 %; esto es ~24 veces la concentración en equilibrio entre la atmósfera y el océano bajo las condiciones de temperatura y salinidad observada actualmente (Cornejo *et al.*, 2007).

Dichos máximos se han observado a una profundidad variable, generalmente localizados en la base de la oxiclina durante períodos favorables a la surgencia costera en la zona central de Chile (Cornejo *et al.*, 2007). Además se han observado que son recurrentes en el tiempo pero aún no se ha podido establecer su frecuencia.

En este trabajo se analiza una serie de tiempo, debido a que en el océano esta es una importante herramienta para caracterizar y cuantificar los flujos de bioelementos como carbono y nitrógeno en el océano, además de los procesos biogeoquímicos que los envuelven y como estos impactan en el cambio climático. En particular, los gases invernadero como el CO_2 , CH_4 y N_2O directamente involucrados en los ciclos mencionados.

Las series de tiempo biogeoquímicas como las Hawaii Ocean Time-series (HOT), Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS), European Station for Time Series in the Ocean (ESTOC), Carbon Retention In A Colored Ocean Project (CARIACO) (Church *et al.*, 2013; Taylor *et al.*, 2012); han sido muy valoradas debido a que permiten entender mejor los ciclos naturales en los océanos y como estos responden a cambios o presiones de origen antrópico. Dentro de este contexto, los aportes relativos al CO_2 han sido significativos,

permitiendo comprender entre otras cosas, la magnitud del secuestro del carbono por el océano (Lomas *et al.*, 2013) y recientemente el fenómeno de la acidificación (Olafsson *et al.*, 2009). No obstante, existen pocas series de tiempo de N₂O en el océano siendo la serie del Centro de Investigación Oceanográfica en el Pacífico Sur Oriental' (COPAS) una de las más largas.

Se conoce poco sobre el origen o procesos biogeoquímicos que generan estas grandes acumulaciones de N₂O, y menos aún el rol que cumplen los forzantes físicos en la generación, acumulación y variabilidad temporal de dichas estructuras.

Además es de gran importancia identificar la función que cumple el viento en la generación, acumulación y variabilidad temporal de los hotspot, ya que se ha sugerido que el calentamiento global podría generar un aumento en los vientos a lo largo de la costa, provocando una intensificación en la surgencia (Bakun, 1990). Esta intensificación dependería de la configuración local, sin embargo Garreaud & Falvey (2008) confirman la existencia en el aumento de los vientos favorables a la surgencia entre los 37° y 41°S. Es por lo anterior que nace la pregunta: ¿Son los procesos físicos locales (forzados por el viento) los que controlan la variabilidad estacional e interanual de los hotspot de N₂O y el intercambio de este gas con la atmósfera?.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar los forzantes físicos que controlan la variación estacional e interanual de los hotspot de N_2O y su intercambio con la atmósfera, además de comprender los factores biogeoquímicos que desencadenan la producción/acumulación de N_2O en la plataforma continental de la zona centro sur de Chile.

Objetivos específicos

1. Cuantificar el contenido o inventario de N_2O en distintas capas de la columna de agua (capa de mezcla, capa intermedia y capa de fondo) y los flujos de intercambio de óxido nitroso entre el océano y la atmósfera a lo largo de una serie de tiempo mensual de 9 años de medición (2002-2011) frente a Concepción.
2. Determinar la relación entre los inventarios de N_2O con esfuerzo del viento y variables biogeoquímicas (oxígeno, nutrientes y clorofila).
3. Cuantificar que porcentaje de la varianza del N_2O es explicada por factores tales como profundidad de la capa de mezcla, localización e intensidad de la oxiclina (inventarios de oxígeno), cantidad de biomasa disponible (Clorofila) e inventarios de nutrientes.

HIPOTESIS

Los vientos favorables a la surgencia costera modulan estacionalmente el contenido e intercambio de N_2O con la atmósfera (Cornejo *et al.*, 2007). Debido a esta relación con el viento, en este estudio se postula que una mayor intensidad del viento favorable a la surgencia genera la máxima expresión o acumulación de N_2O o “hotspot”. De esta forma, que la variabilidad interanual del contenido de N_2O en la columna de agua y su posterior intercambio con la atmósfera estaría controlada por la intensidad del viento, el cual estresa la capa superficial del océano generando un ascenso y consecuente fertilización de agua superficiales.

H₀= La variabilidad interanual de los hotspot de N_2O presentes en la plataforma continental de Chile central, es generada por la variación de los vientos favorables a la surgencia costera.

H₁= La intensidad y extensión de los hotspot o anomalías positivas de N_2O , dependen del gradiente y localización de la oxiclina, la cual es una consecuencia de la cantidad de materia orgánica oxidada y por ende indirectamente del viento.

METODOLOGÍA

Área de estudio

Los datos de N_2O corresponden a la serie de tiempo de la Estación 18 ($36^{\circ}30.80'$ S $73^{\circ}07.75'$ W) (Fig.1) que es parte del programa COPAS (Center for Oceanographic Research in the Eastern South Pacific), los datos corresponden a observaciones mensuales realizadas durante el periodo comprendido entre agosto del 2002 a junio del 2011. La estación 18 se localiza sobre la plataforma continental de Chile, la que tiene una profundidad máxima de ~ 100 m.

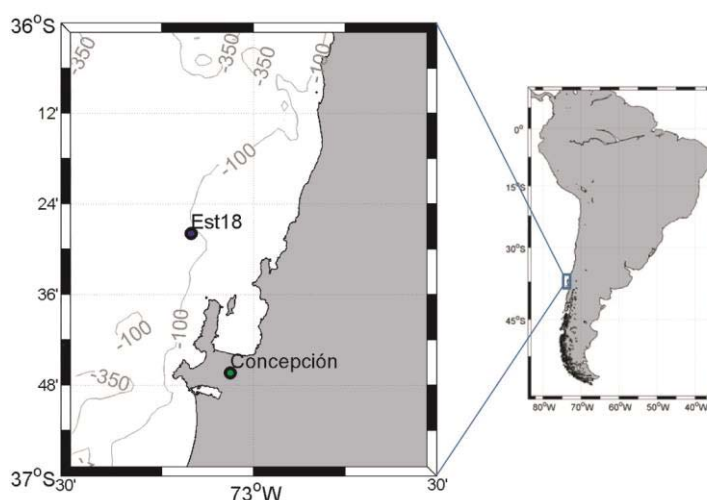


Figura 1. Área de estudio.

El área de estudio se encuentra ubicada en el borde oriental del Pacífico Sur y se caracteriza por ser parte de uno de los sistemas ecológicos más productivos del mundo pudiendo sustentar más del 4% de la pesca anual del mundo (Daneri *et al.*, 2000), donde la surgencia costera es el proceso responsable de la alta productividad biológica.

En la zona de estudio la surgencia está controlada principalmente por el esfuerzo del viento sobre la capa superficial; el cual posee una clara estacionalidad. Esta estacionalidad de la surgencia se asocia al régimen de vientos predominantemente desde el sur (viento favorable

a la surgencia) entre primavera y verano austral, con máximos entre enero y febrero (Letelier *et al.*, 2009), producto del desplazamiento del giro hacia el sur. Por el contrario, durante el invierno austral el anticiclón se desplaza hacia el norte dejando las bajas presiones hacia el sur, imponiendo un régimen de viento hacia el norte, el que no es favorable a la surgencia costera (Saavedra 1980, Strub *et al.*, 1998, Sobarzo *et al.*, 2007); ambos patrones presentan ciclos de 3-7 días de actividad y relajación del viento (Letelier *et al.*, 2009).

La variabilidad del viento se refleja en las condiciones hidrográficas y oceanográficas de la columna de agua, el que determina dos patrones estacionales. El primero se presenta en época invernal, caracterizándose por presentar una columna de agua relativamente homogénea, producto de la mezcla por los fuertes vientos del norte y la presencia de episodios de tormentas. Además en esta época hay una predominancia de la masa de agua subantártica (ASAA), la que se caracteriza por estar asociada a baja salinidad y temperatura, además de un alto contenido de oxígeno disuelto y con niveles intermedios de nutrientes. Existe, además un incremento en el volumen de agua fresca provocado por los ríos Itata y Biobío, disminuyendo la salinidad de la superficie (<34.3) (Ahumada *et al.*, 1983).

En primavera-verano, por otra parte, los vientos de componente sur, provocan ascenso de agua subsuperficial pertenecientes a la masa de agua ecuatorial subsuperficial (AESS). El AESS se mueve hacia el sur asociada a la corriente Perú-Chile (Wooster & Gilmartin, 1961) y su variación interanual tienen relación con forzantes de origen ecuatorial (Pizarro *et al.*, 2002). La AESS se caracteriza por presentar un alto contenido de nutrientes ($\text{NO}_3^- > 24 \mu\text{M}$, $\text{PO}_4^{3-} > 2.2 \mu\text{M}$, $\text{Si(OH)}_4 > 20 \mu\text{M}$) y bajos niveles de oxígeno disuelto ($< 3 \text{ ml L}^{-1}$), es por esto que una vez que llega a la capa fótica, es capaz de fertilizar la zona provocando una alta producción primaria ($10 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), la que sumado al bajo contenido de O_2 de la masa de agua, provocan la formación de la Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO) (Daneri *et al.*, 2000).

Caracterización de la acumulación de N₂O o hotspot

Para la definición de hotspot se utilizó la anomalía de N₂O, la que fue definida como:

$$\Delta N_2O = N_2O_{obs} - N_2O_{eq}$$

Donde N₂O_{obs} es la concentración de óxido nitroso observado y N₂O_{eq} es la concentración N₂O en equilibrio con la atmósfera, para la determinación del N₂O_{eq} se utilizó el método descrito por Weiss & Price (1980) usando concentraciones anuales de N₂O en la atmósfera para cada año de estudio, tomadas del Earth System Research Laboratory (ESRL) de la NOAA.

En este estudio los hotspot fueron definidos como zonas que contenían una anomalía de N₂O superior a 4.5, es decir la anomalía observada debía ser 4.5 veces el promedio de la serie de tiempo de 9 años:

$$\frac{\Delta N_2O}{\overline{X}_{\Delta N_2O}} > 4.5$$

Dónde: ΔN_2O es la anomalía de N₂O y $\overline{X}_{\Delta N_2O}$ es el promedio de la serie de tiempo (con un promedio de anomalía de 18.97 μM de toda la columna).

Contenido de N₂O en distintas capas de la columna de agua

Para la cuantificación del contenido o inventario de N₂O, la columna de agua fue dividida en tres capas; capa de mezcla, capa intermedia y la capa de fondo, usando una modificación de criterio dado por Farías *et al.* (2009b).

La profundidad de la capa de mezcla se determinó a través de los perfiles verticales de densidad obtenidos de los datos de CTD de la serie de tiempo COPAS, a los que se les aplicó el método del umbral ('threshold method') descrito por Brainerd & Gregg (1995). Este método consiste en buscar la profundidad que cumpla con el criterio, en este caso que la diferencia de densidad sea mayor a 0.05 kg m⁻³.

La capa intermedia se delimitó desde la base de la capa de mezcla hasta 65 m de profundidad, ya que esta zona contiene mejor el gradiente de oxígeno, mientras que la capa de fondo fue considerada como la capa entre 65 m y 90 m de profundidad, zona que se caracteriza por estar cerca de la interfase agua-sedimento y contener la capa nefeloide.

Para la estimación del contenido de N_2O o inventario en cada capa se utilizó la siguiente ecuación:

$$[N_2O] = \overline{X}_C \cdot Z_{\max}$$

dónde:

$\overline{X}_C$ es el promedio de la concentración en la capa, la que debe estar en m^{-3} ; $Z_{\max}$ es el espesor de la capa.

Registro de viento

Los datos de viento fueron registrados cada 6 hrs desde el 2002-2005 y cada 1hr desde el 2006-2011 en la estación Carriel Sur ($36^\circ 46' S$, $73^\circ 03' E$), estas series fueron convertidas a promedios diarios para eliminar la variación diaria, en donde la componente meridional del viento fue rotada en dirección al eje de máxima varianza con el fin que los vientos norte-sur quedaran a lo largo de la costa. Además se calculó el esfuerzo de la componente meridional (τ_y) y así determinar el esfuerzo que ejerce el viento sobre la superficie del mar a la largo de la costa, él que se obtuvo a partir de:

$$\tau_y = \rho_a \cdot C_{d10} \cdot |V| \cdot v$$

Donde ρ_a es la densidad del aire (1.24 kg m^{-3}), V es la velocidad del viento ($m \cdot s$), v es la componente meridional de la velocidad ($m \cdot s$) y C_{d10} es el coeficiente de arrastre del viento dado por (Wu, 1982):

$$C_{d10} = (0.8 + 0.065 \cdot V_{10}) \cdot 10^{-3}$$

Donde V_{10} es la velocidad del viento a 10 m del nivel del mar en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para comparar el tiempo y magnitud de las temporadas de surgencias de cada año se siguió la metodología propuesta por Barth (2007), la que consiste en el cálculo del estrés acumulado diario de los vientos meridionales, a partir de la sumatoria del esfuerzo meridional desde comienzos de la transición de primavera hasta finales de verano (Septiembre-Abril), a la que se le aplicó un promedio móvil de 5 días para eliminar las variaciones interdiarias e intradiarias.

El estrés acumulado, se obtuvo a partir de la sumatoria del estrés meridional desde siete días antes del muestreo.

Estimación de flujos a través de la interfase océano-atmósfera

Para la estimación del intercambio de N_2O a lo largo de la interfase océano-atmósfera, se utilizó la ecuación de flujos ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de Wanninkhoff (1992):

$$F = k_w \cdot (C_w - \beta C_a)$$

Donde k_w (cm h^{-1}) es la velocidad de transferencia del gas; C_w es la concentración promedio de N_2O la capa de mezcla; C_a es la concentración de N_2O en equilibrio con la atmósfera utilizándose en este trabajo un promedio anual de las concentraciones de N_2O del ESRL de la NOAA, β es el coeficiente de Bunsen, computado para a partir de la salinidad y temperatura del agua de mar in situ.

La solubilidad (β) del gas para llevar la concentración de N_2O del aire al equilibrio con el agua de mar, se utilizó el método descrito por Weiss & Price (1980):

$$L_n(\beta) = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T} \right) + A_3 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + A_4 \left(\frac{T}{100} \right)^2 + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

Dónde: β = Solubilidad del gas ($\text{nmol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$), T = Temperatura en $^{\circ}\text{K}$, S = Salinidad

$A_1 = -165.8806$, $A_2 = 222.8743$, $A_3 = 92.0792$, $A_4 = -1.48425$, $B_1 = -0.05623$, $B_2 = 0.031619$, $B_3 = -0.0048472$.

La velocidad de transferencia del gas depende de la velocidad del viento, la que corresponde al promedio de una semana antes y que se mide a 10 m sobre el nivel del mar, ya que esta sugerida para anemómetros instalados en los barcos. Wanninkhof (1992) utiliza una dependencia cuadrática:

$$k_w = 0.31 \cdot U^2 \cdot \sqrt{\frac{660}{S_c}}$$

Donde U es la velocidad del viento (m s^{-1}) y S_c es el número de Schmidt, el que se calcula de la siguiente manera:

$$S_c = 2301.1 - 151.1T + 4.7364T^2 - 0.059431T^3$$

donde T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

Gradiente de oxígeno en la columna de agua

Los gradientes de oxígeno se obtuvieron a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta O_2 = \frac{O_{2\text{sup}} - O_{2\text{inf}}}{Z_{\text{sup}} - Z_{\text{inf}}}$$

Donde $O_{2\text{sup}}$ es la concentración de O_2 en el límite superior de la oxiclina o base de la capa de mezcla y $O_{2\text{inf}}$ es la concentración en el límite inferior o base de la oxiclina, Z_{sup} es la profundidad del límite superior de la oxiclina y Z_{inf} es la profundidad de la base de la oxiclina.

Es importante dejar en claro que el límite superior de la oxiclina coincide con la profundidad en qué se ubica la base de la capa de mezcla, en cambio el límite inferior de la

oxiclina fue definido como la profundidad a la que se encuentra la concentración de $O_2 < 20 \mu M$ (0.5 ml l^{-1}), es decir donde se ubica el límite superior de la zona de mínimo de oxígeno (ZMO) (Fuenzalida *et al.*, 2009).

Funciones ortogonales empíricas

Para determinar la existencia de un acoplamiento y la varianza relativa explicada entre los hotspot y variables físicas y biológicas, se efectuaron análisis de componentes principales o funciones ortogonales empíricas (FOE), este es un método estadístico multivariado, que consiste en la descomposición de las variables de la serie de tiempo en vectores y valores propio. Para la aplicación de este método se utilizó los datos estandarizados de las temporadas de primavera y verano, junto con la matriz de correlación.

La deformación de los valores propios es un problema en este método lo que conduce a un error denominado como de primer orden, es por esto que el error en la estimación del autovalor fue definido North *et al.* (1982) el que consiste en:

$$\delta \lambda_a \approx \sqrt{\frac{2}{N}} \lambda_a$$

donde λ_a es el autovalor y N el número de datos total.

Si la diferencia entre el autovalor (λ_a) y el autovalor más próximo (λ_b) es comparable con el error de estimación, se está en presencia de la degeneración efectiva, la que consiste en una ambigüedad entre los autovectores y componente correspondiente.

RESULTADOS

Distribución temporal de variables oceanográficas

En la Figura 1 se observaron máximos de temperaturas superficial ($> 14^{\circ}\text{C}$) desde enero hasta abril (verano), los que no tuvieron igual intensidad y extensión; durante los años 2004 y 2006 estos máximos se extendieron hasta 20 m. En primavera también se observó una alta temperatura superficial (12.5 a 14°C), sin embargo fue menor a la registrada en verano pero mayor que la de invierno (11 - 12°C); durante esta temporada destaca la homogeneidad registrada en la estructura térmica de la columna de agua, que llegó a en promedio a 60 m, sin embargo durante algunos años cubrió toda la columna de agua (2004, 2005, 2006 y 2011).

Durante septiembre a febrero (primavera-verano) se observó una elevación estacional de la isoterma de 11°C , llegando aproximadamente a 20 m de profundidad, la que en el año 2008 alcanzó la superficie.

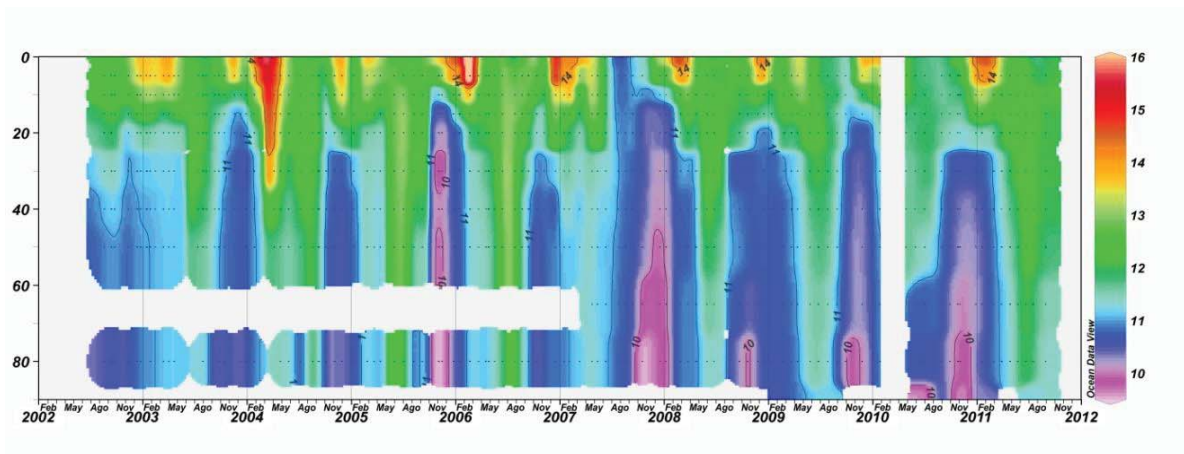


Figura 1. Distribución temporal de la temperatura en la columna de agua ($^{\circ}\text{C}$).

A diferencia de la temperatura, la salinidad (Fig.2) presentó mínimos superficiales que se registraron entre julio y septiembre (invierno) con valores menores a 33.5, ubicados aproximadamente hasta 10 m de profundidad.

Del mismo modo la isolínea 34.5, registró una marcada elevación, la que en promedio se ubicó en 30 m de profundidad durante septiembre a abril. Sin embargo, durante el 2004 y 2010, fue capaz de alcanzar la superficie.

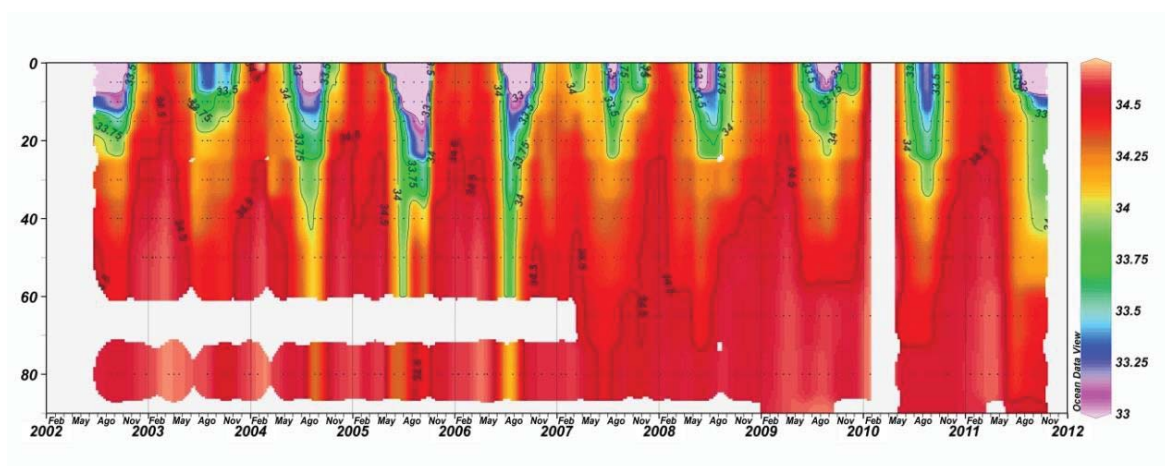


Figura 2. Distribución temporal de la salinidad en la columna de agua.

Distribución temporal de variables biogeoquímicas

Oxígeno disuelto

La distribución de O_2 presentó un claro patrón de disminución en profundidad (Fig.5). Temporalmente, se observó un claro ascenso de la isolínea de $44 \mu M$ de O_2 disuelto durante el período asociado a la surgencia costera, tal como se registró para el caso de la temperatura y salinidad (Fig.1 y 2). Durante el invierno, se observó una profundización de la mencionada isolínea la cual en promedio se ubicó en 50-60 m, a excepción de los años 2004, 2005 y 2006 que llegó hasta el sedimento; estos eventos de oxigenación fueron concordantes con la distribución de temperatura y salinidad.

En temporada primavera-verano el límite superior de la oxiclina se registró en promedio en los 9 m durante toda la serie de tiempo, donde la máxima profundidad se encontró en septiembre. El límite inferior de la oxiclina se ubicó en promedio a 43 m, en verano este límite se ubicó en promedio a 37 m y en primavera a 50 m de profundidad.

Relativo a la distribución de esta variable con la profundidad, la cantidad de este gas por capas o inventarios (Fig.4), registró las mayores estimaciones en la capa superficial con valores superiores a 3000 mmol m⁻². Así el año 2011 representó el mayor aporte al contenido de O₂ a la columna de agua con un 14.2%, junto con el año 2010 y 2011 con 14.3 y 14.2% respectivamente. Sin embargo la capa superior fue la segunda que más aportó al contenido de O₂ con 35%, en donde la época de invierno fue la que más contribuyó con 40.4% seguido por el verano (31.6%) y por último primavera (28.0%).

La capa de fondo fue la que menos contribuyó al contenido de O₂ con un 4.4%, mientras que los años 2004, 2005 y 2006 los porcentajes de participación fueron de 14.2, 23.3 y 14.2 %, en donde además se registraron los valores más bajos de O₂. La época de invierno (66.2%) registró una mayor contribución que la época de primavera (22.1%) y verano (11.7%).

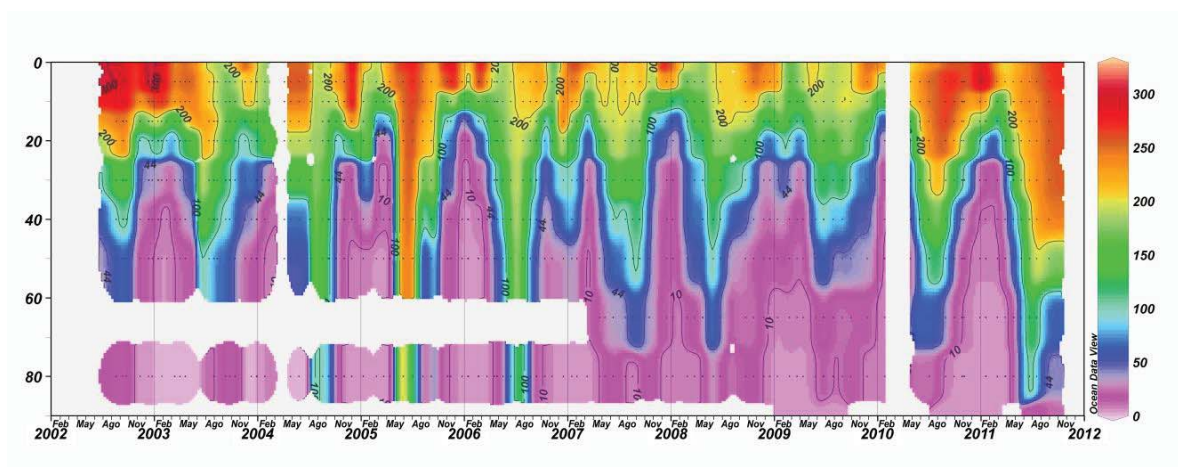


Figura 3. Distribución temporal de oxígeno en la columna de agua (µM).

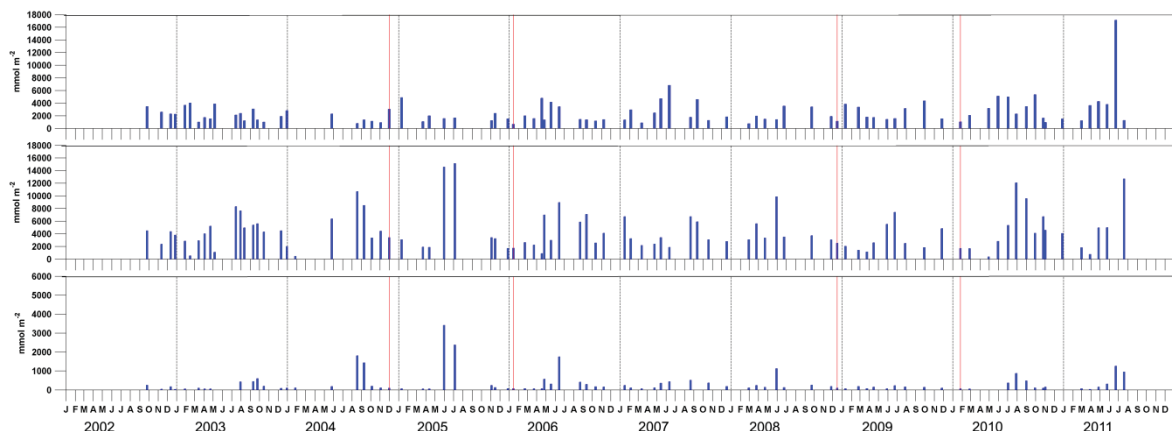


Figura 4. Inventario de oxígeno (mmol m^{-2}) por capas en la columna de agua, desde arriba hacia abajo: capa superior, intermedia y de fondo. Las líneas rojas indican los hotspot.

Óxido nítrico

La distribución temporal de N_2O se observó en la Figura 5, la que consistió en un patrón estacional con diferencias en el contenido entre estratos y años de estudio (Fig.6).

La capa superficial de N_2O fue la que menos contribuyó al contenido de este gas en comparación con las otras capas de la columna de agua, ya que representó el 9.1% del contenido total en la columna de agua. Desde el punto de vista estacional, el mayor aporte estuvo asociado a la época de verano (44.5%) con inventarios entre $40.3 - 1171.6 \mu\text{mol m}^{-2}$, seguido por la primavera (31.1 %) con valores que variaron entre 54.3 a $651.8 \mu\text{mol m}^{-2}$ y por último del invierno (24.4 %) con inventarios entre 40.4 - $1439.2 \mu\text{mol m}^{-2}$.

En cuanto a la variación anual los años 2005, 2010 y 2011 representaron una mayor contribución a esta capa con 14.1, 12.1 y 15.0 % respectivamente, lo que coincidió con la presencia de máximos ubicados en el 2005 y 2011 con valores $\sim 1250 \mu\text{mol m}^{-2}$.

La distribución de inventarios en la capa intermedia (Fig.6) mostró valores máximos en primavera y verano, con niveles que variaron entre 10 a 250 nM y en el inventario 149 y $9505 \mu\text{mol m}^{-2}$. Las concentraciones más bajas se observaron en invierno, las que oscilaron

entre 4.08 a 55.08 nM y con valores de inventarios entre 589 y 1932.1 $\mu\text{mol m}^{-2}$ registrándose durante el 2003 y 2002. Esta capa tuvo la mayor participación en el contenido de N_2O con 69.8%, con máximos registrados en los años 2004, 2008, 2006 y 2010, siendo estos mismos años a excepto del 2006 los que más aportaron al contenido de N_2O con 16.1, 13.9 y 12.0%. La época de primavera se registró el mayor aporte al contenido de N_2O en esta capa con 43.0% seguido por verano (39.2%) y por último invierno (17.8%).

En la capa de fondo las concentraciones tendieron a disminuir en relación a los niveles registrados en la capa intermedia durante primavera-verano a diferencia del patrón presentado en época invernal, donde los niveles aumentaron o se mantuvieron. Esta capa fue la segunda en representar una mayor participación en la columna de agua con 21.1%, con máximas contribuciones el 2004 y 2009 con 12.2 y 18.7%. Esta capa durante primavera registró el mayor contenido en comparación con las otras temporadas con 40.8% durante verano 31.6% e invierno 27.6%.

Además en la Figura 5 se observó que el contenido de N_2O presento relación con la isopícnica de 26.1.

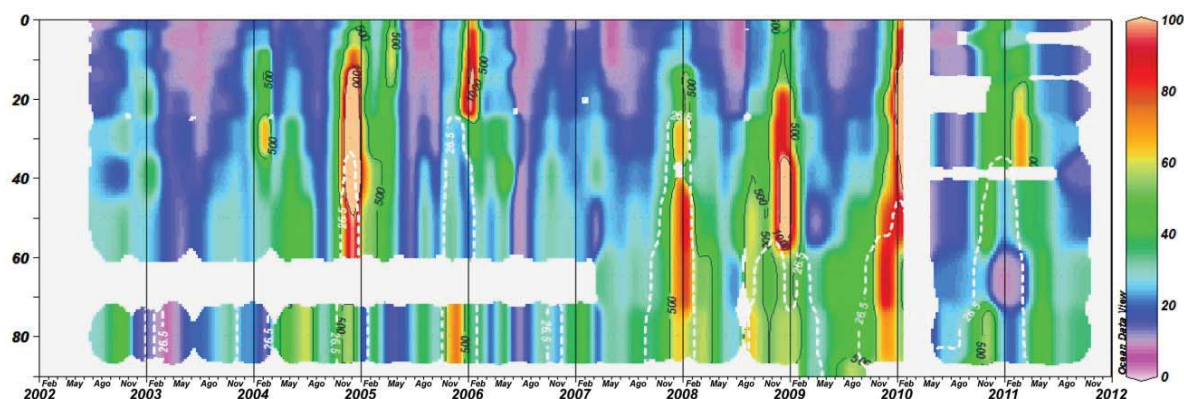


Figura 5. Distribución temporal de óxido nitroso (nM) durante el 2002-2012, la línea punteada es la isopícnica 26.1, indicativa de AESS.

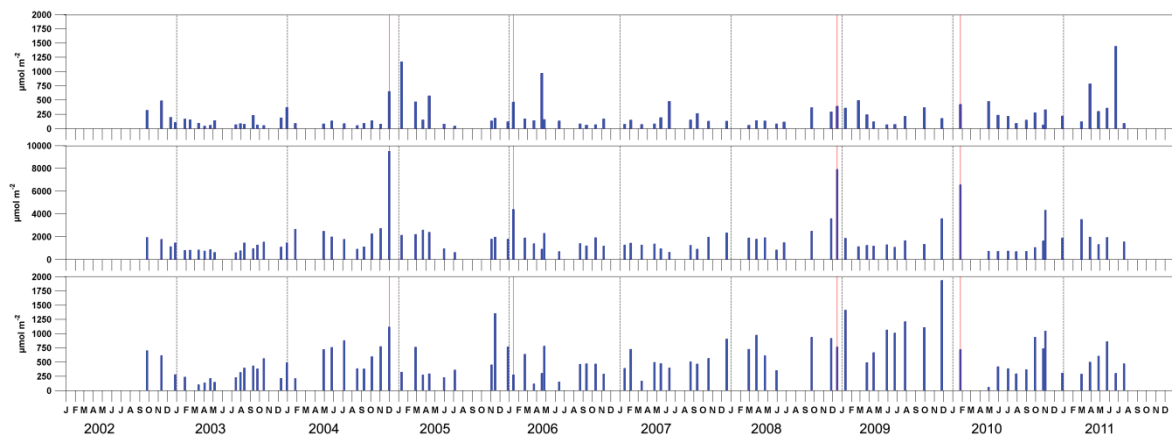


Figura 6. Inventario de óxido nítrico ($\mu\text{mol m}^{-2}$) por capas, donde de arriba hacia abajo: capa superior, intermedia y de fondo. Las líneas rojas indican la presencia de hotspot. Nótese el cambio de escala en los inventarios.

Nitrito

El NO_2^- registró en general altas concentraciones entre noviembre y febrero y una notable disminución el resto del año con mínimos entre julio y septiembre (Fig.7). No obstante este patrón no es claro en superficie, esta zona presentó una gran variabilidad, con inventario que oscilaron entre 0.18 y 33.9 mmol m^{-2} (Fig.8) y valores $<0.5 \mu\text{M}$, lo que se reflejó en la baja participación de esta capa al contenido de NO_2^- a la columna de agua con 8.1%. Los años 2006 y el 2011 fueron los que registraron las máximas concentraciones del orden de $\sim 2 \mu\text{M}$, siendo estos años los que más aportaron al inventario con 15.2 y 16.7% del inventario de NO_2^- de la capa superficial. En cuanto a la temporada que registró un mayor aporte al contenido de NO_2^- en esta capa fue el invierno (43.3%) seguido por la época de verano (42.4%) a diferencia de primavera (14.5%), temporada que menos aportó al contenido de este nutriente en esta capa.

La capa intermedia registró altas concentraciones, presentando valores mayores a $6 \mu\text{M}$ y con inventarios entre 2.3 y 338.0 mmol m^{-2} . Los años 2004 y 2006 registraron una mayor contribución de nitrito al inventario de la capa intermedia con un 15.9 y 25.1% y la capa

intermedia con un 55.1% del contenido de NO_2^- a la columna de agua. Esta capa tuvo una mayor participación en la época de verano con un 57.4% seguido por primavera (24.8%) y por último invierno (17,8%). En profundidad el nitrato aumentó pero no de manera sostenida sino que presentando focos, esto sucedió entre noviembre a abril, con valores $\sim 2 \mu\text{M}$, sin embargo los años 2004, 2006, 2007 y 2010 presentaron concentraciones $>2 \mu\text{M}$.

La capa profunda fue la segunda zona que presentó mayores valores en el inventario, las que variaron entre 0.2 a $160.5 \mu\text{M m}^{-2}$, además de ser la segunda en contribuir al contenido de NO_2^- en la serie de tiempo con 36.8%, siendo los años 2006 y 2010, quienes más aportaron con un 29.0 y 12.5%. La época de verano fue la registro una mayor participación durante verano (66.2%) seguido por primavera (26.7%) y por último invierno (7.0%).

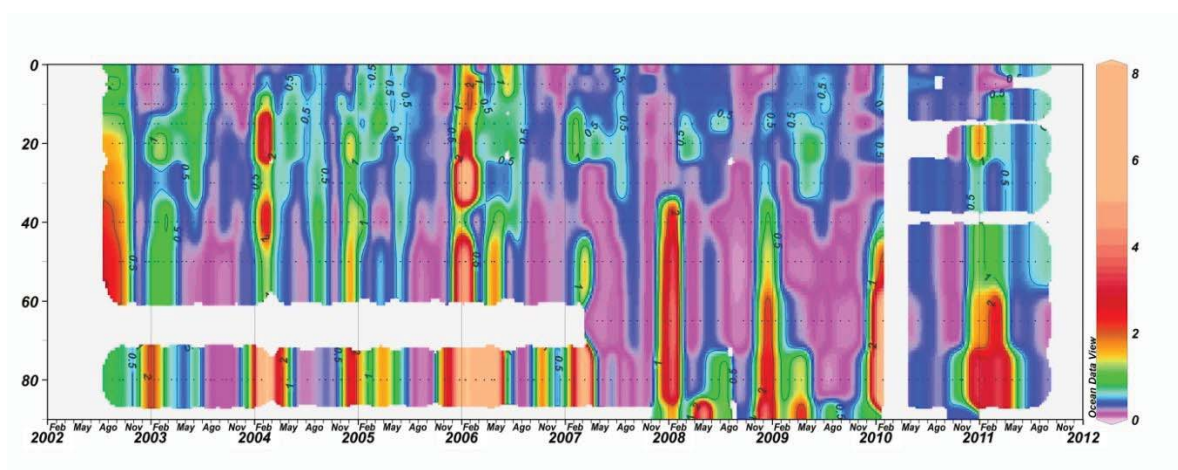


Figura 7. Distribución temporal de nitrato en la columna de agua (μM).

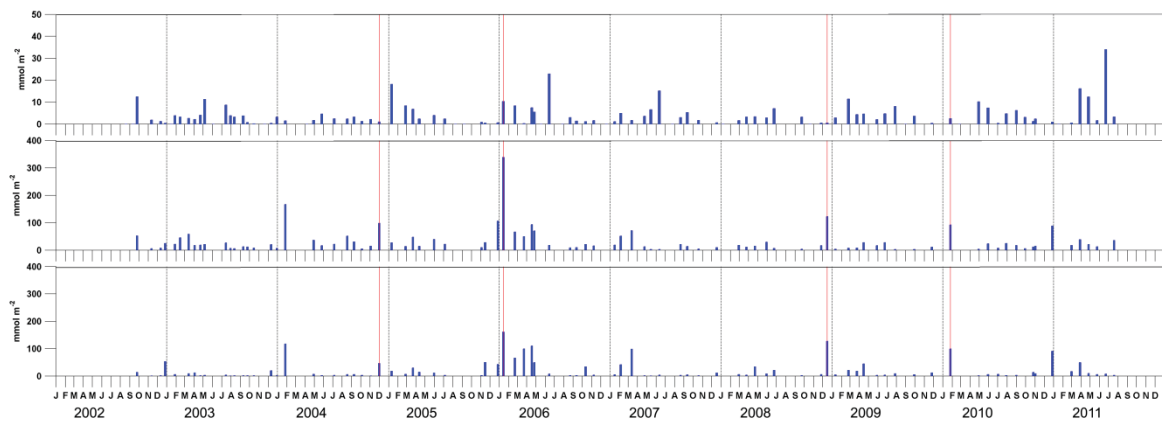


Figura 8. Inventario de nitrito (mmol m^{-2}) por capas en la columna de agua, desde arriba hacia abajo: capa superior, intermedia y de fondo. Las líneas rojas indican los hotspot.

Nitrato

La distribución temporal de NO_3^- (Fig.9) mostró una aparente estacionalidad, en donde durante primavera-verano el contenido aumento en profundidad con máximos valores en la capa intermedia.

La superficie presentó bajas concentraciones ($<6\mu\text{M} < 504.5 \text{ mmol m}^{-2}$ en el inventario) durante los meses de septiembre a abril (primavera-verano) (Fig.9). El resto del año los niveles e inventarios variaron entre 0 a $20 \mu\text{M}$ y de 25.7 a 900 mmol m^{-2} , respectivamente lo que significó que esta capa sólo aportara un 8.8% al NO_3^- total de la serie de tiempo con contenido máximo en esta capa durante invierno (46.4%) seguido por verano (36.0%) y por último primavera (17.6%).

La capa intermedia registró concentraciones en sus inventarios mayores a 640 mmol m^{-2} , con un máximo de $\sim 2100 \text{ mmol m}^{-2}$ el año 2007, siendo este mismo año el que más aportó al contenido de nitrato en la capa intermedia con 16.9%. Esta capa aportó el 70.2% del nitrato, siendo verano la época que más contribuyo (40.3%) seguido por la temporada de primavera (32.8%) y por último invierno (26.9%).

En cambio la capa de fondo fue la segunda en el aporte de NO_3^- al contenido en la serie de tiempo, donde los años 2003 y 2009 fueron los que más aportaron, con niveles de 15.5 y 17.9% respectivamente. Mientras que la época de verano (35.4%) fue la que registró una mayor participación del contenido de NO_3^- , seguido por verano y por invierno, temporadas que obtuvieron el mismo porcentaje de contribución (32.4%).

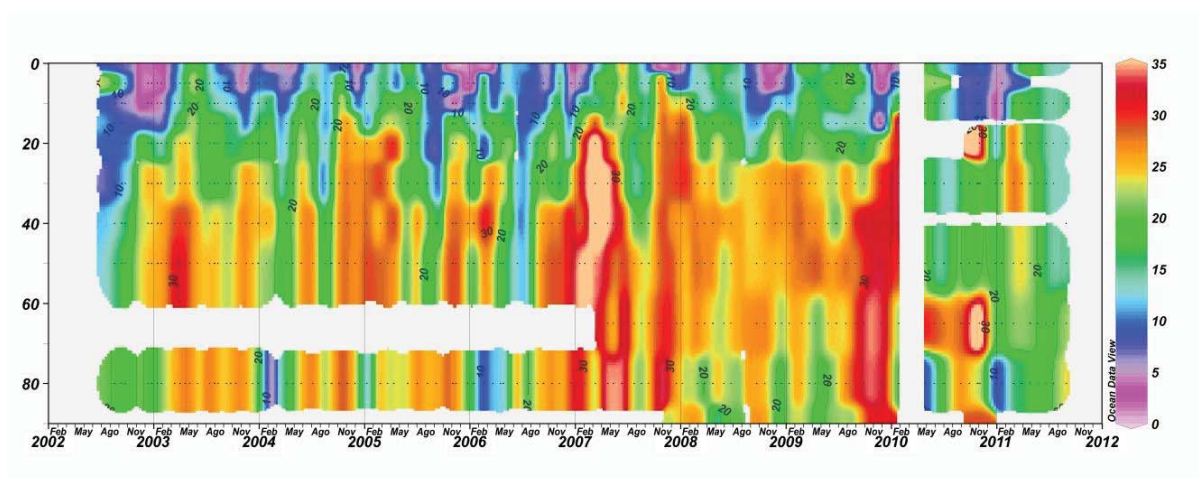


Figura 9. Distribución temporal de nitrato (μM) en la columna de agua.

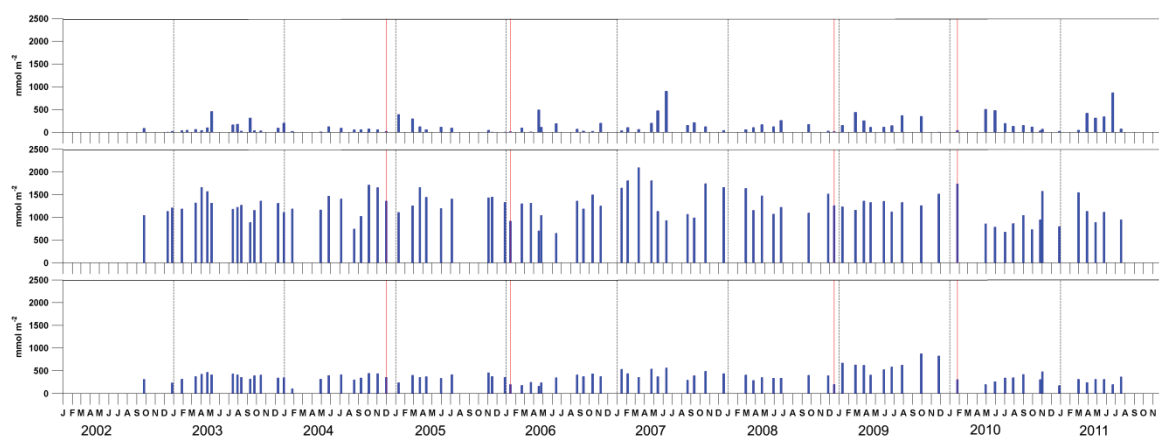


Figura 10. Inventario de nitrato (mmol m^{-2}) de arriba hacia abajo: capa superior, intermedia y de fondo. Las líneas rojas indican los hotspot.

Clorofila

La distribución de clorofila registró altas concentraciones en la capa fótica, no obstante los máximos de clorofila se encontraron en aguas subsuperficiales, indicando cierta inhibición por la luz. Es así, que la capa intermedia presentó valores superiores a 80 mg m^{-2} durante primavera-verano (Fig.12). La distribución presentó un patrón estacional, con máximas concentraciones en primavera-verano con valores $>5 \text{ mg m}^{-3}$ (Fig.11).

La capa superficial presentó inventarios entre $1.3\text{-}430 \text{ mg m}^{-2}$ representando el segundo aporte más alto (41.8%) con máximos en primavera-verano, y durante los años 2003 y 2005 con 18.3 y 19.1%.

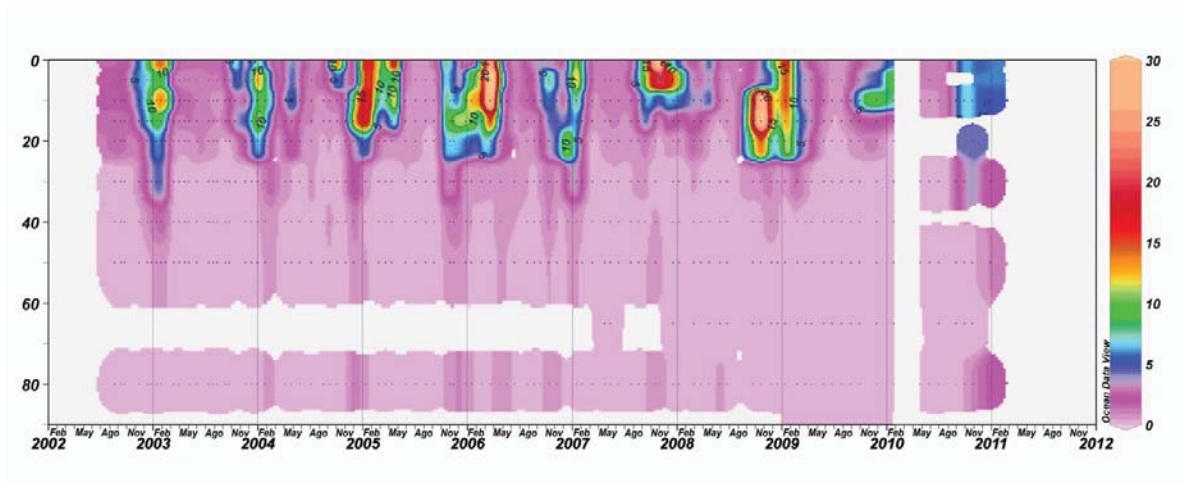


Figura 11. Distribución temporal de clorofila (mg m^{-3}).

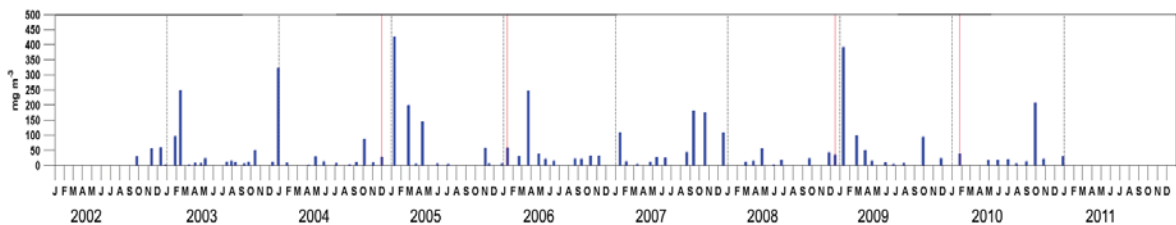


Figura 12. Inventario de clorofila (mg m^{-3}) capa superior. Las líneas rojas indican los hotspot.

Caracterización de los hotspot

Según la definición de hotspot, se observaron en la serie de tiempo cuatro hotspot (Fig.13), entre el período 2002-2012, los que presentaron una escala temporal menor al mes, lo que se desprende de la distribución de la anomalía del mes anterior y posterior a este evento (Fig.14).

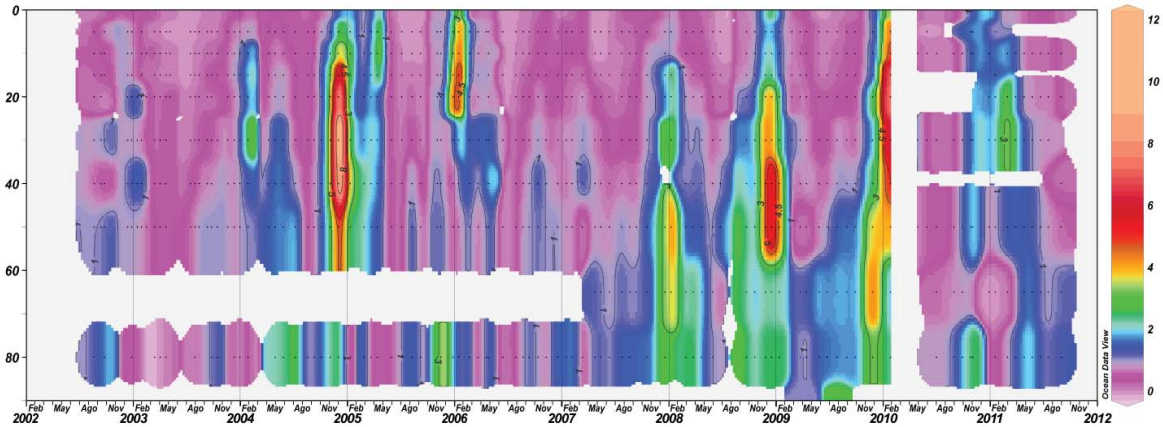


Figura 13. Distribución temporal de anomalía de N₂O.

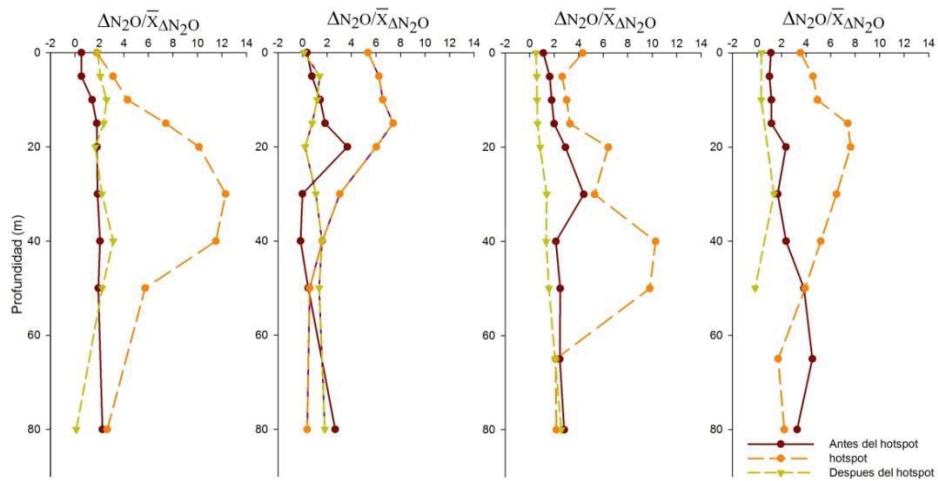


Figura 14. Distribución de la razón entre la anomalía de N₂O y el promedio de este en la serie de tiempo, del muestreo antes y después del hotspot. Donde de derecha a izquierda corresponden a los hotspot 1/12/2004, 14/01/2006, 16/12/2008 y 26/01/10

Estas estructuras se ubicaron en la columna de agua entre 15 y 50 m de profundidad (Fig.14), lo que coincidió con la capa intermedia; la extensión de los hotspot fue variable y la ubicación de los máximos de concentración de estas estructuras también presentó variabilidad. Los hotspots del 2004 y 2010 se ubicaron en el límite superior de la oxiclina (27 y 15 m), en cambio el 2006 se registró en la oxiclina y el del 2008 bajo la oxiclina, las que se ubicaron a 17 y 25 m respectivamente, es decir en la ZMO. Sin embargo todos estuvieron asociados a niveles hipóxicos de oxígeno ($4.4 < O_2 < 62.5 \mu M$).

En general los hotspot (Fig.15) se asociaron con altas concentraciones de NO_2^- mayores a $0.53 \mu M$. En cuanto a los niveles de NO_2^- asociados a los máximos de hotspot estos fueron altos y variaron entre 0.53 a $2.53 \mu M$, donde los bajos niveles de NO_2^- pertenecieron al hotspot del año 2010, el que estuvo acompañado por un máximo de NO_3^- ($>30 \mu M$), sin embargo los otros hotspot presentaron concentraciones promedios de NO_3^- .

La distribución de NO_3^- asociado a los hotspot fue variable y dependió de la localización de estos (Fig.15). El hotspot observado en el 2006 presentó bajas concentraciones de NO_3^- 2.28 - $12 \mu M$ niveles, debido a su ubicación en la capa fótica mientras los localizados a mayor profundidad presentaron mayores concentraciones (26.16 a $31.45 \mu M$) ubicándose entre los 15 - $40m$ para luego ir disminuyendo conforme aumenta la profundidad.

Las concentración de NO_3^- asociada a los máximos de hotspot variaron entre 7.94 a $35.23 \mu M$, donde el hotspot del 2006 registró el menor valor, a diferencia de los otros hotspot los que estuvieron acompañados de concentraciones $>23.00 \mu M$ de NO_3^- .

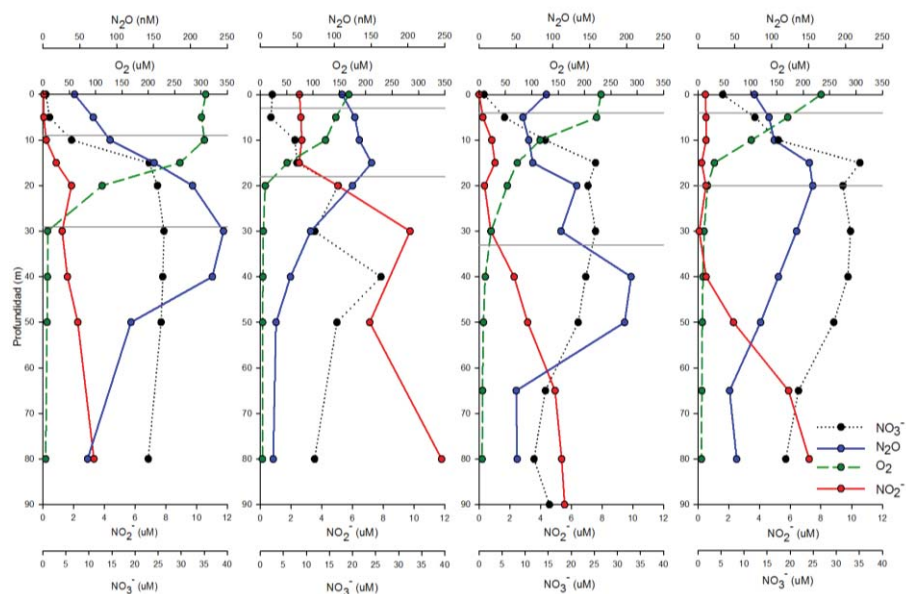


Figura 15. Distribución temporal de los hotspot de derecha a izquierda corresponden a los hotspot del: 1/12/2004, 14/01/2006, 16/12/2008 y 26/01/10. Las líneas son los límites de la oxiclina.

El amonio no presentó un patrón claro (Fig.16). En la capa superficial las concentraciones se registraron entre 0 y 0.15 μM , donde la mayor concentración se observó durante el hotspot del 2004. En la capa de mezcla los niveles aumentaron, sin embargo la distribución varió según los perfiles.

La distribución vertical de clorofila (Fig.16) se caracterizó por presentar en los primeros metros superficiales nulas o bajas concentraciones de clorofila y con un máximo entre 10 y 20 m de profundidad en la capa de mezcla. En general después de la capa de mezcla las concentraciones disminuyeron progresivamente. La distribución de clorofila del 2008, fue el único año que no respondió a este patrón. Los valores de clorofila asociados a los máximos de los hotspot fluctuó entre 0.07 y 11.09 mg m^{-3} , donde los valores asociados a los hotspot del 2004 y 2006 destacaron por presentar niveles superiores a 10 mg m^{-3} a diferencia del 2010 que fue el que presentó el menor valor de clorofila.

La distribución de N^* fue negativa en todos los perfiles varió entre -5 a -30, sin embargo se observó que estos valores disminuyeron conforme aumentaba la profundidad, esto puede significar la presencia del proceso de desnitrificación o advección de aguas desnitrificadas.

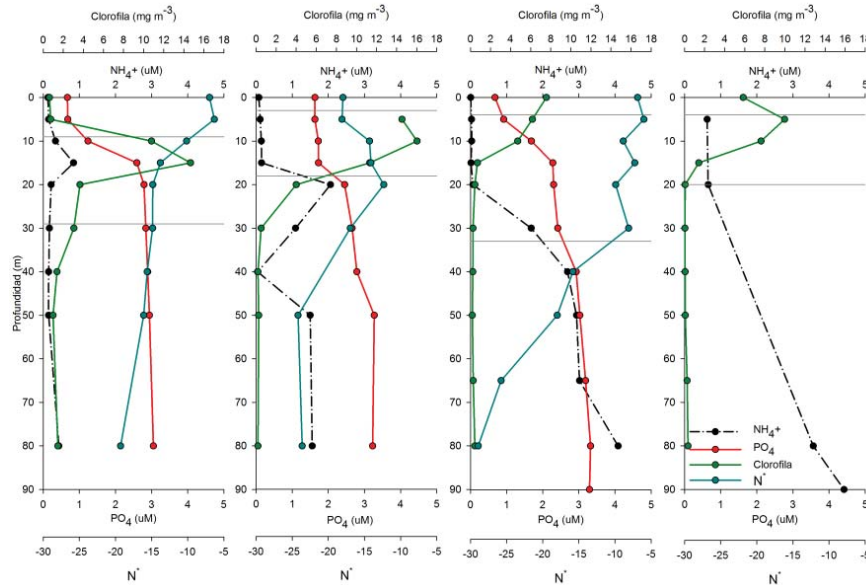


Figura 16. Distribución vertical de los hotspot, donde de derecha a izquierda corresponden a los hotspot del: 1/12/2004, 14/01/2006, 16/12/2008 y 26/01/10. Las líneas son los límites de la oxiclina.

Variabilidad del viento

La Figura 17 muestra la serie de tiempo de las componentes y velocidad del viento en la región de estudio. El esfuerzo de la componente meridional del viento presentó una fluctuación entre -0.36 y 0.11 Nm⁻², observándose un patrón estacional, durante invierno se observó una mayor predominancia de intensos vientos hacia el sur (favorables al hundimiento) esta época presento valores que fluctuaron entre 0 a -0.36 Nm⁻², donde los mayores valores se registraron durante los años 2005, 2006 y 2008, lo que se reflejó en la homogeneidad de temperatura en la columna de agua durante la época de invierno (Fig.2). Durante el invierno del 2007 se observaron los menores valores de esfuerzo meridional, lo que se reflejó en la estratificación de la columna de agua durante esta época (Fig.2).

En primavera el estrés del viento fue predominantemente hacia el norte (favorables a la surgencia) con valores que variaron entre -0.21 a 0.11 Nm^{-2} registrándose el mínimo en el año 2008 y el máximo durante 2004 el que además correspondió al máximo de la serie de tiempo. Durante verano los valores fluctuaron entre -0.16 a 0.09 Nm^{-2} , donde el mínimo y máximo valor se registraron durante los años 2006 y 2003 respectivamente. Durante primavera-verano se observó una mayor alternancia entre vientos favorables y no favorables a la surgencia que la observada en invierno; la que además destaco por presentar una mayor intensidad. Durante el 2003 se registró el mayor promedio de vientos favorables durante la temporada primavera-verano.

Los valores de esfuerzo asociados a los hotspot fueron -0.009 , 0.017 , 0.022 y 0.018 Nm^{-2} para los hotspot del 2004, 2006, 2008 y 2010 respectivamente.

La velocidad meridional, durante primavera y verano fluctuó entre -10.6 a 7.8 m s^{-1} donde el 42% de los valores diarios de la serie de tiempo de vientos durante estas época fueron mayor a 3 m s^{-1} y menor a -3 m s^{-1} , a diferencia de la temporada de invierno solo el 24% se registró entre este rango donde los valores fluctuaron entre -13 a 5 m s^{-1} .

El esfuerzo meridional acumulado de una semana anterior al muestreo (Fig.14), mostró un patrón estacional, donde los valores variaron entre -0.44 a 0.32 Nm día , la época de verano fue la que registró el mayor valor durante el año 2003, ya que esta temporada varió entre -0.18 a 0.32 Nm día , a diferencia de invierno que fluctuó entre -0.44 a 0.05 Nm día ; el mínimo esfuerzo acumulado se registró durante el año 2005.

Durante el verano el esfuerzo meridional acumulado varió entre -0.25 a 0.23 Nm día . Los valores de esfuerzo acumulado asociados a la presencia de los hotspot se caracterizaron por ser favorables a la surgencia, los que se fueron 0.04 , 0.06 , 0.07 y 0.23 Nm día los que corresponde al hotspot del 2004, 2006, 2008 y 2010 respectivamente.

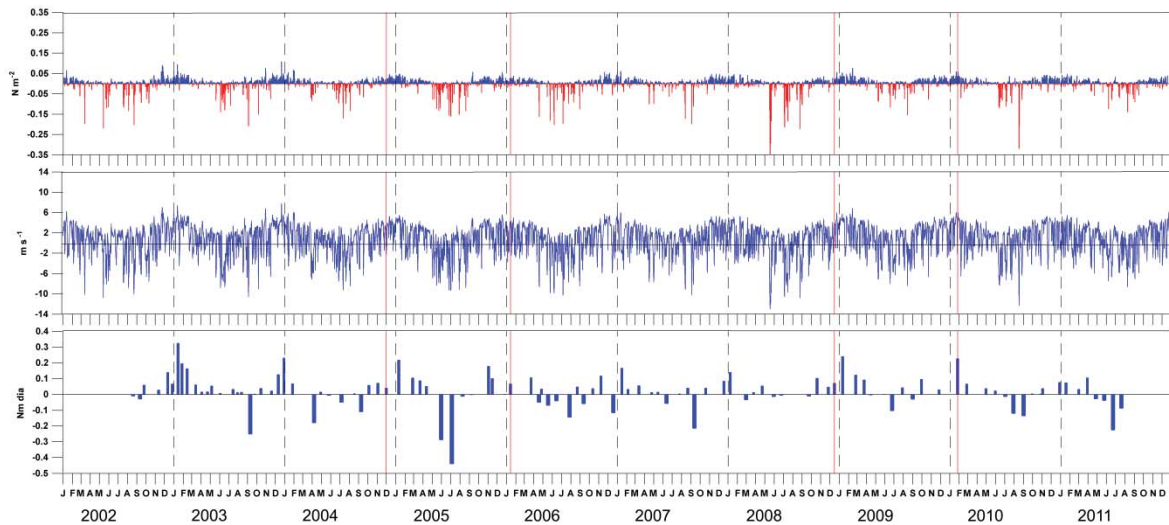


Figura 17. De arriba hacia abajo: estrés meridional diario donde el azul representa viento favorable y el rojo no favorable a la surgencia, velocidad del viento meridional; estrés meridional acumulado 7 días antes del muestreo en la estación y velocidad del viento, las líneas rojas indican la presencia de los hotspot.

Las temporadas de surgencia (Fig.18) se caracterizaron por presentar una gran variabilidad en la intensidad del viento, además de fluctuaciones anuales, siendo el período 2009-2010, el que se destacó por presentar una mayor intensidad, a diferencia del período 2007-2008 que registró la menor intensidad en relación a los otros períodos.

El comienzo de la transición de primavera también presentó variaciones anuales, debido a que algunos años registraron esta época a comienzos de septiembre (2002-2003, 2005-2006 y 2010-2011) con diferencias en días, otros a mitad de septiembre (2004-2005 y 2006-2007), a comienzos de octubre (2008-2009), noviembre (2003-2004 y 2007-2008) y finales noviembre (2002-2003). La presencia de hotspot no estuvo necesariamente asociada a períodos de surgencia de alta intensidad, como fue el caso de los años 2004, 2006; no obstante la temporada de surgencia del año 2010 mostró una gran intensificación.

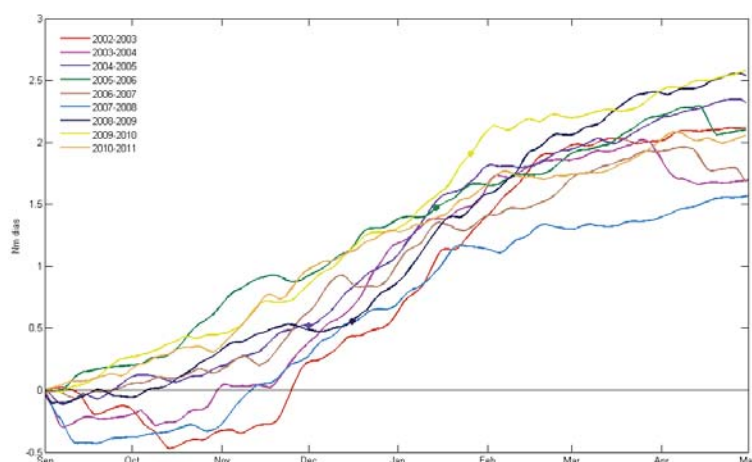


Figura 18. Stress meridional acumulado desde la temporada de surgencia.

Estimación de los flujos de N_2O a través de la interfase océano-atmósfera

Los flujos de N_2O (Fig.19) estimados a partir de las concentraciones de este gas en la capa de mezcla y el estrés del viento, fluctuaron entre -6.0 y $122.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

El mínimo valor del intercambio de N_2O , negativo (i.e., desde la atmósfera al océano) fue durante el invierno del 2005 y el máximo positivo (i.e. desde el océano a la atmósfera) se observó durante la temporada de verano del 2011.

Además se observó un patrón estacional en los flujos de N_2O con claras variaciones anuales, donde los mayores valores se registraron durante las temporadas de primavera y verano asociados a la surgencia costera, y los menores durante invierno, en algunos años los flujos presentaron valores negativos.

Los eventos de hotspot estuvieron asociados a altos valores de intercambio, siendo el hotspot del 2011 al que se le asoció el máximo flujo hacia la atmósfera, estimado en la serie de tiempo COPAS.

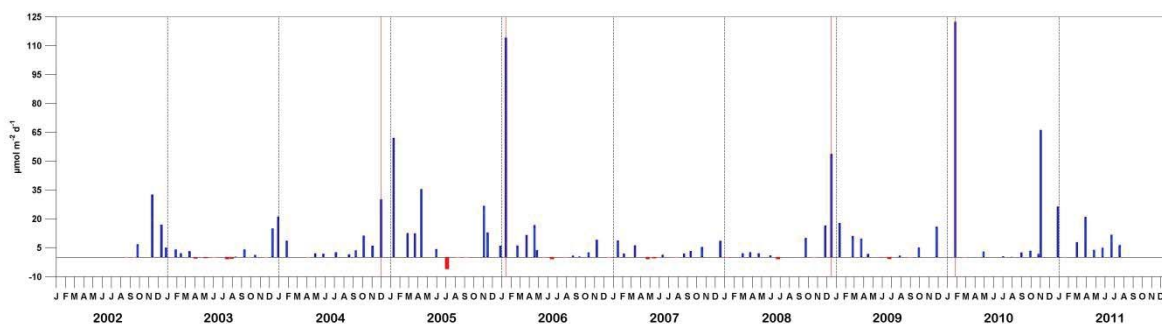


Figura 19. Flujos de N_2O en la interface océano-atmósfera, donde las líneas marcan los hotspot y las barras azules son valores positivos y las rojas los valores negativos. Las líneas rojas indican los hotspot.

Correlaciones entre variables físicas y biogeoquímicas

Con el objeto de encontrar relaciones causales entre la presencia de hotspot y variables físicas y químicas, se procedió a realizar una matriz de correlación de Spearman con distintas variables (Tabla 1). A partir de la correlación entre esfuerzo acumulado e inventario de N_2O (Fig.20), se observó una gran dispersión en los datos, la que se reflejó en los bajos coeficientes de correlación de Spearman, donde el mayor coeficiente de correlación se registró en verano de la superior.

En la capa superior durante primavera, verano e invierno sugieren que el contenido de N_2O aumenta conforme el esfuerzo meridional, sin embargo los coeficientes de correlación fueron bajos en primavera e invierno los que registraron un coeficiente de correlación 0.202 y 0.074, los que fueron no significativos ($p=0.274$ y $p=0.728$); distinto es el caso de la temporada de verano, debido a que registro el mayor coeficiente de correlación ($r=0.359$) además de ser significativo ($p=0.041$).

En la capa intermedia los coeficientes de correlación para verano, primavera e invierno ($r=0.118$, $r=0.161$ y $r=0.107$) fueron bajos además de que todos presentaron un valor p

>0.05 por lo que fueron calificados como correlaciones no significativa ($p=0.516$, $p=0.393$ y $p=0.607$)

Los coeficientes de correlación registrados en la capa de fondo en la temporada verano y primavera fueron negativos lo que evidencia que el contenido de N_2O aumenta a medida que el esfuerzo meridional disminuye, sin embargo estos coeficientes fueron bajos y ambos fueron no significativo ($r=-0.14$ y $r=-0.03$ con $p=0.471$ y $p=0.862$) al igual que la época de invierno la que también presento un valor no significativo, sin embargo su coeficiente de correlación fue positivo ($r=0.07$ y $p=0.75$).

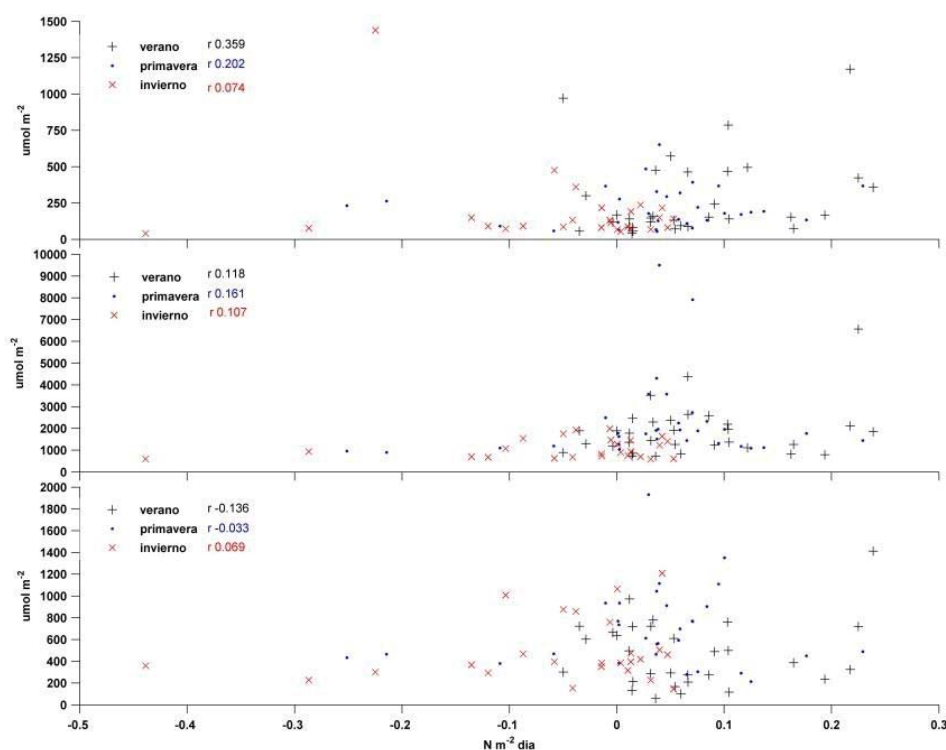


Figura 20. Correlaciones entre el estrés acumulado y el inventario de N_2O , de arriba hacia abajo, capa superior, intermedia y de fondo.

En la capa superior el contenido de N_2O presente en verano se relacionó significativamente (Tabla 1a) con el contenido de oxígeno (O_2) ($r=0.563$ $p=0.001$), nitrato (NO_3) ($r=0.534$ $p=0.002$), nitrito (NO_2) ($r=0.683$ $p=0$) y clorofila (chl_a) ($r=0.646$ $p=0$) alguna de estas correlaciones también se registraron en invierno donde el O_2 ($r=0.802$ $p=0$), NO_3^- ($r=0.779$

p=0) y clorofila ($r=0.630$ p=0). En primavera el O_2 ($r=0.566$ p=0.002), NO_2^- ($r=0.353$ p=0.051) y clorofila ($r=0.354$ p=0.054) se relacionaron significativamente con el N_2O . En esta capa el esfuerzo meridional acumulado (Str) se correlacionó significativamente con el contenido de clorofila de verano e invierno ($r=0.716$ p=0 y $r=0.450$ p=0.028).

El contenido de N_2O de la capa intermedia durante verano solo se relacionó significativamente (Tabla 1b) con la clorofila ($r=0.383$ p=0.044) a diferencia de la época de primavera la que se relacionó significativamente con el O_2 ($r=-0.388$ p=0.034) y NO_3^- ($r=0.649$ p=0), en invierno en cambio el contenido de N_2O no registro relación significativa con otras variables.

El esfuerzo acumulado de la capa intermedia se relacionó significativamente con O_2 registrado en invierno y primavera ($r=-0.517$ p=0.07 y $r=-0.348$ p=0.051), además del contenido de clorofila de verano ($r=0.398$ p=0.033).

En la capa de fondo en la época de verano sólo el O_2 ($r=0.490$ p=0.010) se correlaciono significativamente (Tabla 1c) con el N_2O al igual que en invierno, sin embargo en esta época la relación es negativa ($r=-0.802$ p=0), en cambio en primavera solo se correlaciona con el NO_3^- ($r=0.425$ p=0.023).

Tabla 1. Matriz de correlación de Spearman donde, a) capa superior, b) capa intermedia y c) capa de fondo. Cada celda de arriba hacia abajo corresponde al coeficiente de correlación, valor p y numero de muestras.

a)

		NO ₂ ⁻			O ₂			NO ₃ ⁻			Chla		
		ver	inv	prim	ver	inv	prim	ver	inv	prim	ver	inv	prim
	Str	-0.016	-0.122	-0.265	0.085	-0.044	-0.069	-0.114	0.139	-0.062	0.716	0.450	0.275
		0.931	0.531	0.141	0.652	0.828	0.716	0.533	0.494	0.742	0.000	0.028	0.140
		32	28	32	30	26	30	32	26	30	31	24	30
N ₂ O	ver	0.683			0.563			0.534			0.646		
		0.000			0.002			0.002			0.000		
		32			29			32			28		
	inv		0.326			0.802			0.779			0.630	
			0.118			0.000			0.000			0.002	
			24			23			24			21	
	prim			0.353			0.556			0.283			0.354
				0.051			0.002			0.129			0.054
				31			30			30			30

b)

		NO ₂ ⁻			O ₂			NO ₃ ⁻			Chla		
		ver	inv	prim	ver	inv	prim	ver	inv	prim	ver	inv	prim
	Str	-0.017	-0.317	0.095	-0.282	-0.517	-0.348	0.243	0.206	0.283	0.398	-0.281	0.224
		0.927	0.129	0.591	0.129	0.007	0.051	0.166	0.319	0.128	0.033	0.181	0.233
		32	24	34	30	26	32	34	25	30	29	24	30
N ₂ O	ver	0.284			-0.123			-0.002			0.383		
		0.114			0.523			0.992			0.044		
		32			29			31			28		
	inv		-0.182			-0.177			0.396			0.031	
			0.391			0.403			0.050			0.887	
			24			24			25			23	
	prim			0.175			-0.388			0.649			0.335
				0.352			0.034			0.000			0.075
				30			30			29			29

c)

		NO ₂ ⁻			O ₂			NO ₃ ⁻			Chla		
		ver	inv	prim	ver	inv	prim	ver	inv	prim	ver	inv	prim
	Str	0.096	-0.103	0.099	-0.256	-0.481	-0.267	0.250	0.046	0.022	0.336	-0.648	0.139
		0.603	0.613	0.601	0.179	0.024	0.160	0.160	0.820	0.908	0.086	0.001	0.460
		31	26	30	29	22	29	33	26	28	27	22	30
N ₂ O	ver	-0.107			0.490			0.179			-0.062		
		0.572			0.010			0.342			0.764		
		30			27			30			25		
	inv		-0.130			-0.802			0.289			-0.439	
			0.548			0.000			0.179			0.076	
			23			18			23			17	
	prim			0.108			-0.254			0.427			0.033
				0.574			0.190			0.023			0.866
				29			28			28			28

Análisis de variación

En la capa superficial (Fig. 21a) se observa que el primer modo está bien definido; el que absorbió el ~50% de la variabilidad de los datos y las variables que lo predominaron fueron; capa de mezcla, nitrato (NO_3^-), oxígeno (O_2), óxido nitroso (N_2O), y nitrito (NO_2^-) (en orden decreciente). Además se observó que las variables NO_2 y O_2 (Fig. 22c) se encontraron fuertemente relacionadas y en menor medida, las variables anteriores se relacionaron con capa de mezcla y NO_3^- . La variable N_2O parece relacionada débilmente con el NO_2^- y O_2 , lo que podría sugerir la presencia del proceso de nitrificación.

Las otras componentes no cumplieron con el criterio de North *et al.* (1982), lo que indicaría que los modos no están bien definidos.

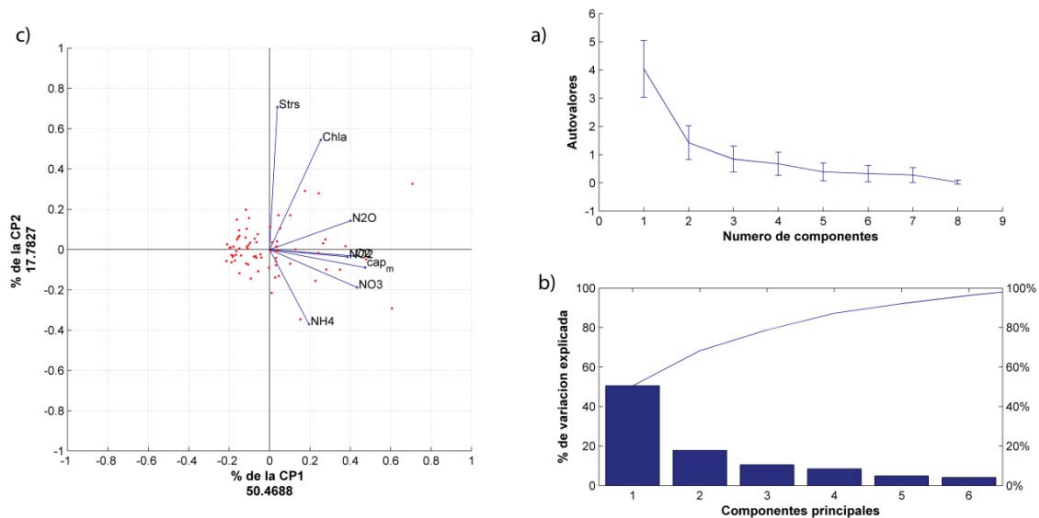


Figura 21. Análisis de componentes principales de la capa superior, donde a) son los autovalores con sus respectivos errores, b) porcentaje de variación explicada y c) biplot de la primera y segunda componente.

En la capa intermedia solo el primer modo fue bien definido, el que absorbió ~35% de la variabilidad de los datos (Fig.22b), el primer modo presento una dominancia de las

variables zmo, grad y en menor medida O_2 , las dos primeras variables se encuentran relacionadas lo que sugiere que entre mayor sea el gradiente de O_2 , más profunda es la ubicación de la zmo.

En la Fig.21c también se puede observar que existe una relación entre las variables NO_2 y NH_4 al igual que las variables Chla y N_2O .

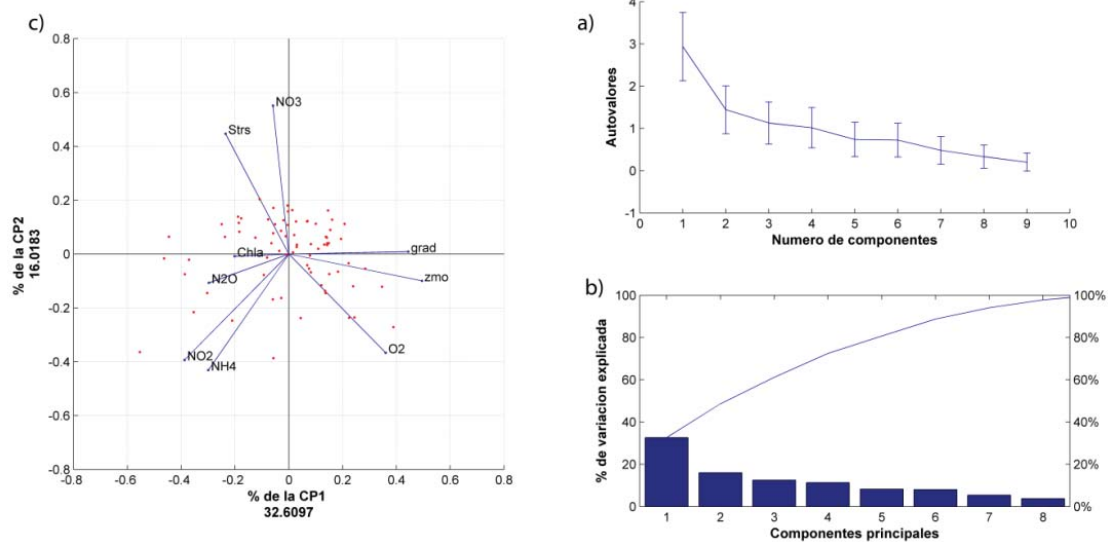


Figura 22. Análisis de componentes principales de la capa intermedia, donde a) son los autovalores con sus respectivos errores, b) porcentaje de variación explicada y c) biplot de la primera y segunda componente.

En la capa de fondo los modos no fueron bien definidos por lo que no cumplieron con el criterio de North et al. (1982).

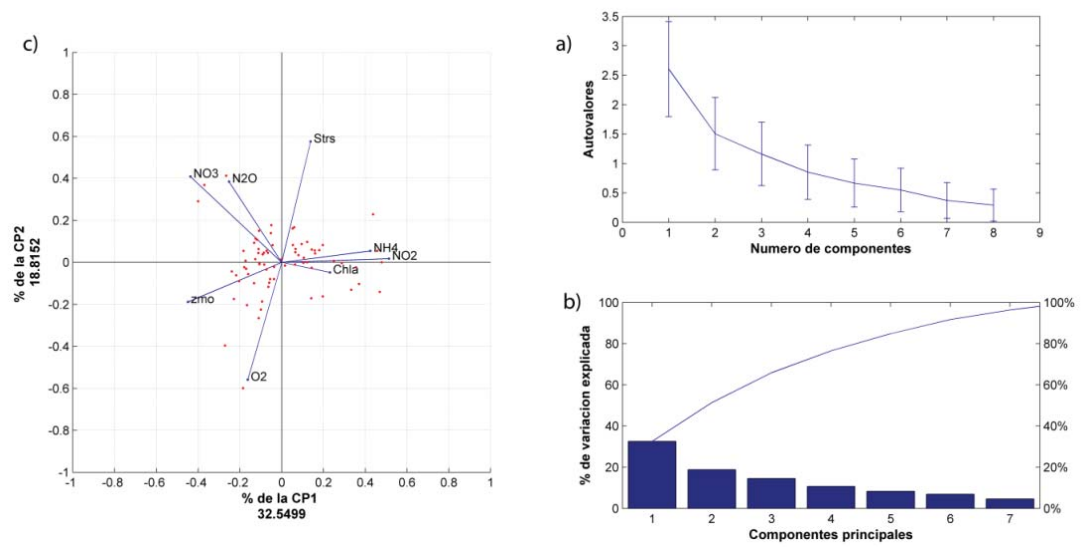


Figura 23. Análisis de componentes principales de la capa de fondo, donde a) son los autovalores con sus respectivos errores, b) porcentaje de variación explicada y c) biplot de la primera y segunda componente.

DISCUSION

Condiciones oceanográficas

La región de estudio que comprende la plataforma costera de Chile central (36°), está caracterizada por presentar eventos de surgencia, los que se presentan principalmente durante los meses de septiembre a abril (primavera-verano). Esto debido a que en esta época, el régimen de viento es predominantemente desde SW, con valores de estrés que fluctúan entre -0.21 y 0.11 Nm^{-2} y velocidades entre -10.6 a 7.8 m s^{-1} . A diferencia de la época de invierno, que presenta un patrón mayoritariamente desde el sur con valores más altos ($<-0.35 \text{ Nm}^{-2}$ y $<-13 \text{ m s}^{-1}$), a causa de la presencia de tormentas y frentes. Sin embargo estos valores parecen ser mucho más bajos que los reportados para esta zona, lo que se debe a la ubicación de la estación meteorológica.

El análisis de series de tiempo desempeña un papel importante en el análisis de procesos oceanográficos, el estudio de su frecuencia y en particular para el pronóstico de eventos o tendencia del comportamiento del proceso en estudio, permitiendo en ciertos casos extrapolar tendencias futuras. Al respecto, el estudio de distribución temporal de variables oceanográficas a una frecuencia mensual y por más de 10 años, permite estudiar la variabilidad estacional y en una medida limitada la variabilidad interanual.

De hecho, la variabilidad anual del ciclo del viento se refleja en la distribución de las variables físicas de la columna de agua. Al respecto, la distribución de la temperatura (Fig.1) sigue el comportamiento esperado por el viento y la estructura de masas de aguas oceánicas y por lo tanto refleja un acoplamiento mar-atmósfera la época invernal, mostró ser mucho más homogénea en su estructura térmica que el resto del año, llegando hasta aproximadamente los 40m, donde en algunos meses alcanza toda la columna de agua, debido principalmente a la mayor intensidad de viento y tormentas sumado al hundimiento de aguas de origen subantártico. En verano la temperatura superficial registro altas temperaturas ($>14^{\circ}\text{C}$) esto debido principalmente a la disminución de la velocidad del

viento meridional, el que provoca una estratificación, además de una mayor exposición de la superficie de la columna a la radiación solar, la que en esta época es máxima (Fig.14).

En primavera y comienzo de verano, la temperatura superficial fue mucho más alta que la observada en invierno, pero más baja que en verano; esto producto de la presencia de la intensificación del proceso de surgencia el que genera dos escenarios de distribución de esta variable en superficie; el primero corresponde durante la surgencia activa, el que provoca una disminución en la temperatura superficial ($\sim 12^{\circ}\text{C}$) debido al ascenso de agua de fondo además del consabido aumento de nutrientes en superficie, el segundo escenario coincide con la relajación del viento, el que provoca una mayor estratificación y un consecuente aumento de temperatura, el que llega a los $\sim 16^{\circ}\text{C}$ (Fig.1), además de una disminución de los nutrientes producto de la utilización de estos por organismos autótrofos (Daneri *et al.*, 2012).

En la temporada de primavera-verano, se observó una elevación de la isoterma de 11°C la que se debe principalmente al ascenso de agua subsuperficiales (surgencia), ascenso que también se asocia a la elevación estacional de la isolínea de 34.5 (Fig.2), evidenciando la presencia de la masa de Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESS). La salinidad también refleja una variabilidad estacional debido a la presencia de distintas masas de agua, a la cual además se le debe sumar el efecto de las precipitaciones y la escorrentía continental. Es así que en invierno la salinidad da cuenta de las condiciones locales de la zona, observándose en esta época mínimos superficiales < 33.5 producto de la descarga del ríos Biobío e Itata, los cuales presentan un régimen pluvial (Sobarzo *et al.*, 2007).

La predominancia de carácter estacional de la AESS en la zona de estudio (Fig.7) también afecta o controla la distribución de presentándose durante primavera-verano, lo que provoca que la distribución de oxígeno, el cual registra una notoria disminución de concentración en primavera-verano en comparación con la época de invierno (Fig.3). Esta baja se refleja en el ascenso en las oxiclina, particularmente la que delimita condiciones hipóxicas ($22\ \mu\text{M}$) según Naqvi *et al.* (2010). Dicha oxiclina da cuenta de la disminución en profundidad de concentraciones de $\text{O}_2 < 20\ \mu\text{M}$, que en promedio se ubican entre los 37 m en primavera y

50 m en verano. Esta concentración según autores como Fuenzalida *et al.* (2009) es considerada como el inicio de la zona de mínimo oxígeno (ZMO), lo que indicaría que en primavera esta zona se ubica más superficialmente que en verano, y es causada no sólo por la presencia de la AEES sino por un consumo de O_2 por respiración aeróbica de la materia orgánica (Paulmier *et al.*, 2006). De hecho, las mayores tasas de producción primaria en promedio equivalen a $3 \text{ gC m}^{-3}\text{d}^{-1}$, y su subsecuente sedimentación hacia las capas más profundas, se encuentran en el período favorable a la surgencia costera (Farías *et al.*, 2009).

Por lo tanto, los gases disueltos y nutrientes están afectados, además de una dinámica física descrita (como es el caso de la temperatura y la salinidad) al reciclamiento biogeoquímico de carbono y nitrógeno, entre otros, que están mediados por la actividad microbiana. Es así que la presencia de una zona deficiente en oxígeno afecta directamente al ciclo del nitrógeno, particularmente a la nitrificación y desnitrificación (Lam & Kuypers., 2010), lo que se traduce en grandes acumulaciones de NO_2^- , N_2O y dependiendo de los niveles umbrales de oxígeno (Codispoti *et al.*, 2001).

Por debajo de la subóxía o $O_2 < 4.4 \text{ } \mu\text{M}$ una acumulación de NO_2^- y déficit de NO_3^- puede deberse a un proceso de desnitrificación. Esta situación que se registra en la capa intermedia y profunda en primavera-verano, donde el O_2 se correlacionó negativamente con el NO_3^- ($r = -0.418$ $p = 0.022$) lo que indicaría la presencia del proceso de desnitrificación y que generaría grandes acumulaciones de NO_3^- (Fig.9). Distinta es la situación encontrada en las capas superficiales que concentran los inventarios de oxígeno (Fig.4), dada su proximidad con la atmósfera o debido al proceso de fotosíntesis; que la encontrada en invierno donde la columna de agua se mostró bien oxigenada ($> 60 \text{ mmol m}^{-2}$) (Fig.6) en las distintas capas; esto se debe a la predominancia de la ASAA durante esta temporada, la que se caracteriza por tener altos niveles de O_2 asociado, además del aporte del viento el que por ser más intenso provoca un mayor intercambio de O_2 de la atmósfera con la superficie del océano, ambos procesos provocan que la oxiclina se profundice. Bajo tales condiciones, la nitrificación sería el proceso dominante en el ciclo del nitrógeno, favoreciendo la amonio-oxidación y por ende la producción de N_2O y NO_2^- , cuyas máximas concentraciones se encuentran en la oxiclina (Fig.6 y 8).

Relativo a los nutrientes, la baja concentración superficial de NO_3^- durante la época de surgencia (Fig.13), a pesar de la continua advección de estos, se debe a la utilización de este nutriente por parte del crecimiento del fitoplancton, dominado por diatomeas (González *et al.*, 2007), lo que se condice con la correlación significativa que mostró este nutriente con la clorofila en la capa superficial durante primavera ($r= 0.365$ $p=0.05$) el que durante esta época es suministrada por la AESS, masa de agua que se caracteriza por un alto contenido de NO_3^- preformado y por el aporte de la remineralización de la materia orgánica que acoplada a la nitrificación produce NO_3^- regenerado (Fernández & Farías, 2012). Por el contrario las aguas fuera de la influencia lumínica, acumulan NO_3^- , esto es reflejado en los inventarios de NO_3^- . Sin embargo el NO_3^- preformado (advechado continuamente por la surgencia) y aquel proveniente de la regeneración (nitrificación) sin que existan grandes consumidores microbianos que ocupen el NO_3^- , excepto en situaciones de muy bajo nivel de O_2 , tales como las observadas en las aguas de fondo durante el verano, en donde la concentración de NO_3^- muestra una disminución incluso por debajo del esperado de acuerdo con la razón redifiliana N:P disuelto. Esto puede ser indicativo de un consumo por desnitrificación tanto en la columna de agua como en los sedimentos (Farías & Cornejo, 2007).

El NO_2^- a diferencia del NO_3^- es un nutriente que se encuentra en el océano en concentraciones traza (<0.5 μM); no obstante en zonas deficientes de O_2 han sido registradas grandes acumulaciones incluso hasta 23 μM en la surgencia de Perú (Codispoti & Christensen, 1985). En el área de estudio, se registraran concentraciones >6 μM en periodo de primavera-verano, que si bien es muy inferior al hallado en Perú es un nivel considerable en relación a la concentración promedio del océano. Estas ‘grandes acumulaciones’ se registraron mayoritariamente en la capa intermedia durante la época de verano, sin embargo el contenido de NO_2^- de esta capa en esta época no se correlacionó significativamente con O_2 , N_2O o NO_3^- , como es lo que hubiésemos esperado, ya que la acumulación de NO_2^- es concebida como un desacople desasimilativo de NO_3^- a NO_2^- , etapa que ocurre en el proceso de desnitrificación. Este último sucede en zonas pobres de O_2 , ya que el incremento de la concentración de NO_2^- tendría relación directa con la tasa de

desnitrificación (Codispoti & Packard, 1980). Si añadimos complejidad, la acumulación de NO_2^- también procede del desacoplamiento entre la oxidación aeróbica del NH_4^+ y NO_2^- . Por lo que es no es posible confirmar aun el origen de este nutriente en esta y otras zonas de estudio.

La distribución de N_2O en la serie de tiempo registró un claro patrón estacional, el que consiste en bajas concentraciones o nulas en invierno que abarcaron toda la columna de agua (Fig.4) y máximas en verano, periodo al cual está asociado la presencia de hotspot de N_2O . El patrón general de distribución de N_2O en verano, aunque a veces similar al de invierno, se caracteriza por presentar un alto contenido del N_2O (Fig.4), esto puede deberse a la disminución en la oxigenación de la columna de agua ($>28 \text{ mmol m}^{-2}$), producto de la presencia de la AEES y por el contrario de la materia orgánica. El contenido de N_2O de hasta a 250 nM y con un inventario de $9505 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$, se concentra en las aguas intermedias y de fondo (Fig.6), indicando que este gas se produce en esas capas y que llega a las aguas superficiales (la de menor contenido) en parte por la advección. No obstante la capa superficial siempre está saturada respecto al equilibrio con la atmósfera, provocando una desgasificación que se traduce en flujos de este gas hacia ese reservorio con valores que llegan hasta $122.2 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, uno de los mayores reportados en zonas costeras (Naqvi *et al.*, 2000).

En general la capa intermedia tiene un rol importante en la generación de N_2O en la columna de agua, ya que durante todo el año se registró un alto contenido del N_2O . Esto, podría deberse a la metodología para dividir la columna de agua, ya que la capa intermedia fue la más extensa en comparación con otras zonas. Sin embargo la zona subsuperficial, siempre se encuentra por debajo de la picnoclina y asociada a la oxiclina, condiciones altamente favorables y reconocida como la zona de producción y acumulación de N_2O (Bange., 2008). Esta capa está delimitada por la picnoclina y cercanía con la capa fótica donde se produce materia orgánica, se espera una alta descomposición y generación de amonio y nitrato; sustratos necesarios para la producción de N_2O .

En primavera el patrón de distribución de N_2O es similar al descrito en verano, sin embargo se observaron ciertas diferencias en el contenido de N_2O en los estratos, la capa superficial de verano registró un contenido mayor al de primavera y en la capa intermedia esta temporada tiene un mayor contenido de N_2O que en verano al igual que la capa de fondo (Fig.3). La capa superior registró correlaciones significativas con el contenido de O_2 ($r=0.556$ $p=0.002$), NO_2^- ($r=0.353$ $p=0.051$) y clorofila ($r=0.354$ $p=0.05$) relación que indicaría la presencia de la nitrificación, la capa intermedia se correlacionó significativamente con el contenido de NO_3^- ($r=0.353$ $p=0.051$) y clorofila ($r=0.354$ $p=0.05$) además de O_2 ($r=0.556$ $p=0.002$) sin embargo esta correlación fue negativa lo que podría indicar dominancia la presencia de desnitrificación.

Hotspot: altas acumulaciones de N₂O y su consecuencia para el intercambio con la atmósfera

Los hotspot de N₂O se definieron basados en el promedio de la anomalía a diferencia de los hotspot reportados anteriormente, los que solo se han referido como grandes acumulaciones de N₂O basados en la concentración observada (Cornejo *et al.* 2007, Naqvi *et al.* 2009). A partir de esta definición se observaron cuatro hotspot, donde dos fueron descritos previamente por Cornejo *et al.* (2007) correspondientes al 2004 y 2006.

Estas grandes acumulación de N₂O, se ubicaron en la capa intermedia (Fig.4 y 18), asociados a niveles hipóxicos además de altas concentración de clorofila (0.07-11.09 mg m⁻³), NO₂⁻ (0.53-2.53 μM) y menor contenido de NO₃⁻ (0-12 μM) relativo al esperado, asociaciones que podrían dar cuenta de la presencia de desnitrificación como proceso dominante productor de N₂O, esto concuerda con los descrito por Cornejo *et al.* (2007) y Naqvi *et al.* (2000), quienes también hallaron estas dos últimas asociaciones.

La asociación entre los hotspot N₂O y clorofila (Fig.4) también fue registrada en el análisis de componentes principales (Fig.22) además de ser consignado en las correlaciones significativas que presentaron estas variables durante verano ($r=0.649$ $p=0$) y primavera ($r=0.383$ $p=0.044$), lo que da indicios acerca del posible mecanismo de generador de los hotspot.

El mecanismo se basa principalmente en la degradación de la materia orgánica durante la surgencia, debido a que este proceso presenta de 3-7 días con alternancia entre la surgencia activa y hundimiento. Cabe señalar que la materia orgánica es el sustrato necesario para la producción de N₂O por cuanto la presencia de este compuesto, genera NH₄⁺ (dador de electrones para la amonio oxidación) el cual es oxidada por microorganismos (bacterias o arqueas) amonio oxidante o es usada directamente por bacterias heterótrofas (desnitrificantes). Es decir, además de sustrato, debe existir una comunidad microbiana activa que genere N₂O en cantidades considerable.

No se conocen aún las causas de la variabilidad interanual de la clorofila en el área de estudio, sólo es bien conocida la variabilidad estacional la cual se asocia al ciclo en la radiación solar y a la presencia de nutrientes generada por la intensidad del viento. Es así, como el viento favorable a la surgencia produce un ascenso de nutrientes a la zona fótica, es por esto que esta variable es considerada como predictora para la producción primaria (Daneri *et al.*, 2012); una vez que el viento se relaja la columna de agua se estabiliza desencadenando florecimientos de fitoplancton y con ello una alta producción primaria que posteriormente sedimenta siendo reciclada en la columna de agua independiente de si su origen es fitodetrítico o incluso fecal (originado por el pastoreo de zooplancton sobre el fitoplancton) (Grunewald *et al.*, 2002). No obstante, a diferencia del ciclo de luz, el viento es un forzante altamente variable y acoplado a procesos regionales asociados a la dinámica ecuatorial (ciclo ENSO) (Montecinos & Gómez., 2010) y a otros procesos a macroescala; porque el estudio de su variabilidad es fundamental para comprender los ciclos biogeoquímicos en la región del Pacífico Sur.

Es importante notar que en la serie de tiempo se registraron concentraciones mayores de clorofila, las que no estuvieron asociadas a la presencia de hotspot, esto podría deberse a la frecuencia mensual de los datos, los que no permitieron observar una evolución de estas estructuras. Ya que el reciclamiento de materia orgánica es realizado por el bacterioplancton el que se encuentra en desfase con la producción primaria (Daneri *et al.*, 2012).

Los hotspot parecen ser eventos locales y transientes con una duración de menos de un mes, dada la naturaleza de gas, este es rápidamente movilizado hacia la superficie y desgasificado. Al respecto no se observan indicios en el muestreo anterior y posterior alguna disminución gradual en el tiempo en la razón entre la anomalía de N_2O y el promedio de esta (Fig.16). De lo expuesto, se puede concluir que es por lo anterior que se descarta la posibilidad de que la variabilidad de los niveles de N_2O observados en la serie de tiempo provenga de la variación de la AESS, ya que si fuese así estas estructuras presentarían una mayor extensión. Sin embargo debido a la resolución de los datos no se descarta que estos eventos sean más frecuentes de lo observado.

En relación a esto, si los hotspot tienen una duración semanal o están asociados a periodos relajados o activos de la surgencia, la frecuencia de muestreo mensual, no permite la captura de la varianza de estos eventos. Una serie mensual solo permite la captura de una variabilidad de al menos dos veces la frecuencia de muestreo, por lo que la serie de tiempo COPAS no permite resolver procesos o eventos diarios, semanales o intramensuales.

Viento como forzante de los hotspot

Es claro que la distribución temporal de N_2O muestra un patrón estacional, el cual es concurrente en todos los períodos de surgencia costera asociados al esfuerzo de viento favorable a este proceso (Fig.14), sin embargo el contenido de N_2O y el esfuerzo acumulado solo se correlacionaron significativamente en la capa superior en verano con un bajo coeficiente de correlación. Lo que da cuenta de que no existe una relación directa entre el viento y la presencia de los hotspot, ya que se esperaría que fuese la capa intermedia la que se correlacionara significativamente con el esfuerzo acumulado debido a que es en esta zona donde se encontraron estas estructuras. Tampoco se observó alguna relación existente entre estas estructuras y el comienzo e intensidad de la temporada de surgencia (Fig.15), ya que es posible que el inicio e intensidad de esta repercuta en el contenido de N_2O , ya que se ha visto que afecta la columna de agua (Barth *et al.*, 2007).

Sin embargo al presentarse estos eventos en temporada de surgencia podrían situar al viento como un forzante secundario, puesto que la surgencia costera es gatillada principalmente por el efecto del viento sobre la superficie del mar.

Esto debido a que la variación de contenido N_2O de la capa intermedia, zona donde se ubicaron los hotspot, tuvo relación con el contenido de clorofila (Fig.22c), variable que según Daneri *et al.* (2012) presenta una relación directa con el viento. Lo que daría cuenta de que la presencia de los hotspot, al parecer estarían relacionados con grandes acumulación de materia orgánica, en donde la producción en la zona de Chile central está sujeta a los eventos de surgencia forzadas por el viento (Daneri *et al.*, 2012).

En este trabajo se pueden observar peak de clorofila y no estar presentes los hotspot, lo que indicaría que estas estructuras se deben a la composición y abundancia de la comunidad microbiana, la que en este trabajo no fueron ni medidos ni identificados.

Intercambio océano-atmósfera de óxido nitroso

Los flujos de N_2O a través de la interfase océano-atmósfera en la serie de tiempo muestran un claro patrón estacional, con máximos en época de surgencia. La cantidad de N_2O intercambio depende de la intensidad del viento y el contenido de N_2O en la capa superficial quien explica la máxima dependencia, debido a que es con estos parámetros los que se utilizan para el cálculo del intercambio, a diferencia de la relación con la profundidad de la capa de mezcla.

El intercambio de gases en el contenido de gases superficiales y el estrés viento; es así que en las aguas superficiales, la saturación de N_2O es máxima producto de la advección de agua subsuperficial rica en N_2O a esta zona. De hecho, el mayor contenido de se encuentra en aguas intermedias, asociadas a las oxiclinalas (Fig.6), donde se encuentran localizados los hotspot de N_2O . Es así que la surgencia costera se constituye como el principal mecanismo. En invierno los valores de intercambio océano-atmósfera son menores, llegando en algunos casos a ser negativos. Esto es producto de los niveles de saturación que tiene las aguas superficiales mecanismos que aún no ha sido estudiado en la región (Farías *et al.*, 2013; Cornejo com.per).

Desde el punto de vista de los forzantes físicos, la magnitud del viento produce una mayor homogenización en la columna de agua y a la presencia de la ASAA ricas en O_2 diluyen la concentración de N_2O , desde el punto de vista biológico la baja concentración de materia orgánica (productividad primaria) y sumada a la existencia de procesos de fijación biológica de N_2O podrían dar luces respecto a las subsaturaciones de N_2O , provocarían subsaturación de N_2O .

CONCLUSION

En este trabajo se estudió la variabilidad interanual de los hotspot sobre la zona de surgencia de Chile central, los que se localizaron en el período primavera-verano durante los años 2004, 2006, 2008 y 2010, ubicados entre 15-50m de profundidad lo que correspondió a la capa intermedia, además estas acumulaciones estuvieron asociados a niveles hipóxicos, acumulación de nitrito, altas concentraciones de clorofila y a viento favorable a la surgencia, además de presentar grandes flujos de N_2O a la atmósfera ($35 - 125 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

A pesar que los hotspot se asociaron a viento favorable a la surgencia estos no se relacionaron directamente con la intensidad del esfuerzo meridional del viento, sin embargo estas acumulaciones de N_2O si se relacionaron con el contenido de clorofila (variable que es utilizada como índice de materia orgánica).

La concentración de clorofila por si sola no explicó la presencia de los hotspot de N_2O , es por esto que se sugiere que la principal responsable de la presencia de estas grandes acumulaciones seria la comunidad microbiana productora de N_2O , que forma parte del bacterioplancton. Esta comunidad se beneficia de las cantidades de materia orgánica para utilizarlas como sustrato en sus actividades, sin embargo el bacterioplancton se encuentra en desfase con el máximo de clorofila y ocurre en estado de relajación de los vientos de surgencia (Daneri *et al.*, 2011). Es por lo anterior que se calificaría al estrés del viento como un forzante indirecto de la presencia de los hotspot de N_2O .

No se descarta que la presencia de los hotspot sean más frecuente de lo observado, debido a que el mecanismo antes propuesto tiene una escala menor a la mensual, ya que las fases de surgencia activa y relajada sean descrito entre 3 a 7 días (Letelier *et al.*, 2009), lo que no capturaría la serie de tiempo COPAS.

REFERENCIAS

- Ahumada, R. A. Rudolph & V. Martínez. 1983.** Circulation and fertility of waters in Concepción Bay. *Estuar. Coast. and Shelf S.*, 16: 95-105.
- Arp, D. J. & L. Y. Stein. 2003.** Metabolism of inorganic N compounds by ammonia-oxidizing bacteria. *Cr. Rev. Biochem. Mol.*, 38: 471–495.
- Bakun, A. 1990.** Global climate change and intensification of coastal ocean upwelling. *Science*, 247: 198-201.
- Barth, J. A., B. A. Menge, J. Lubchenco, F. Chan, J. M Bane, A. R. Kirincich, M. A. McManus, K. J. Nielsen, S. D. Pierce & L. Washburn. 2007.** Delayed upwelling alters nearshore coastal ocean ecosystems in the Northern California Current. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104:3719-3724.
- Bange, H. W., S. Rapsomanikis & M. O. Andreae. 1996.** Nitrous oxide emissions from the Arabian Sea. *Geophys. Res. Lett.*, 23:3175–3178.
- Bange H. W. 2008.** Gaseous nitrogen compounds (NO, N₂O, N₂, NH₃) in the ocean. In: Capone, D.G., D.A. Bronk, M.R. Mulholland & E.J. Carpenter (ed.). *Nitrogen in the marine environment*. Elsevier, Amsterdam, pp. 51-94
- Brainerd, K. & M. Gregg. 1995.** Surface mixed and mixing layer depths. *Deep-Sea Res. Pt. I*, 42: 1521-1543.
- Castro-González, M. & L. Farías. 2004.** N₂O cycling at the core of the oxygen minimum zone off northern Chile. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 280: 1-11.
- Church, M. J., M. W. Lomas & F. E. Muller-Karger. 2013.** Sea Change: charting the course for biogeochemical ocean time series research in a new millennium. *Deep-Sea Res. Pt. II.*, 93: 2–15.

Codispoti, L. A. & J. P. Christensen. 1985. Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the Eastern Tropical South Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 16:277-300.

Codispoti, L. A & T. T. Packard. 1980. Denitrification rates in the eastern tropical South Pacific. *J. Mar. Res.*, 38:453-477.

Codispoti, L., J. Brandes, J. Christensen, A. Devol, S. Naqvi, H. Paerl, & T. Yoshinari. 2001. The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropocene?. *Sci. Mar.*, 65: 85–105.

Codispoti, L. A., G. E. Friederich, T. T. Packard & R. T. Barber. 1988. Remotely driven thermocline oscillations and denitrification in the eastern South Pacific: The potential for high denitrification rates during weak coastal upwelling. *Sci. Total Environ.* 75: 301-318.

Cornejo, M., L. Farías & M. Gallegos. 2007. Seasonal cycle of N₂O vertical distribution and air–sea fluxes over the continental shelf waters off central Chile (~36°S). *Prog. Oceanogr.*, 75: 383-395.

Daneri, G., V. Dellarossa, R. Quiñones, B. Jacob, P. Montero & O. Ulloa. 2000. Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated oceanic areas. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 197:41-49.

Daneri, G., L. Lizárraga, P. Montero, H.E. González & F.J. Tapia. 2012. Wind forcing and short-term variability of phytoplankton and heterotrophic bacterioplankton in the coastal zone of the Concepción upwelling system (Central Chile). *Prog. Oceanogr.*, 92: 92-96.

Eppley, R. W. & B. J. Peterson. 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep sea. *Nature*, 282: 677-680.

Farías, L., M. Castro-González, M. Cornejo, J. Charpentier, J. Faúndez, N. Boontanon & N. Yoshida. 2009a. Denitrification and nitrous oxide cycling within the

upper oxycline of the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Limnol. Oceanogr.*, 54:132–144.

Farías, L. & M. Cornejo. 2007. Effect of seasonal change in bottom water oxygenation on sediment N oxides and N₂O cycling in the coastal upwelling regime off central Chile (36.5°). *Prog. Oceanogr.*, 75:561-575.

Farías, L., J. Faúndez, C. Fernández, M. Cornejo, S. Sanhueza & C. Carrasco. 2013. Biological N₂O fixation in the Eastern South Pacific ocean and marine cyanobacterial cultures. *Plos one*.

Farías, L., C. Fernández, J. Faúndez, M. Cornejo & M. Alcaman. 2009b. Chemolithoautotrophic production mediating the cycling of the greenhouse gases N₂O and CH₄ in an upwelling ecosystem. *Biogeosciences*, 6: 3053–3069.

Ferguson, S. J. 1994. Denitrification and its control. *Anton. Leeuw.*, 66:89–110.

Fernández, C. & L. Farías. 2012. Assimilation and regeneration of inorganic nitrogen in a coastal upwelling system: ammonium and nitrate utilization. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 451: 465.

Fuenzalida, R, W. Schneider, J. Garcés-Vargas, L. Bravo & C. Lange. 2009. Vertical and horizontal extension of the oxygen minimum zone in the eastern South Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. II*, 56:992–1003.

Galloway, J. N., F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. Cleveland, P. A. Green, E. Holland, D. M. Karl, A. Michaels, J. H. Porter, A. Townsend & C. Vorosmarty. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70:153–226.

Garreaud, R. & M. Falvey. 2009. The coastal winds off western subtropical South America in future climate scenarios. *Int. J. Climatol.*, 554:543-554.

- González, H. E., E. Menschel, C. Aparicio & C. Barría. 2007.** Spatial and temporal variability of microplankton and detritus, and their export to the shelf sediments in the upwelling area off Concepcion, Chile (36°S) during 2002–2005. *Prog. Oceanogr.*, 75:435–451.
- Goreau, T. J., W. A. Kaplan, S. C. Wofsy, M. B. McElroy, F. W. Valois & S. W. Watson. 1980.** Production of nitrite and nitrous oxide by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. *Appl. Environ. Microbiol.*, 40: 526-532.
- Grünwald, A. C., C. E. Morales, H. E. González, C. Sylvester & L. R. Castro. 2002.** Grazing impact of copepod assemblages and gravitational flux in coastal and oceanic waters off central Chile during two contrasting seasons. *J. Plankton Res.*, 24:55–67.
- Houghton J. T., L. G. Meira Filho, K. Lim, I. Trennton, I. Mamaty, Y. Bonduki, D. J. Griggs & B. A. Callander. 1996.** IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. 1997: 1 - 3.
- Khalil, M. A. K. & R. A. Rasmussen. 1988.** Nitrous oxide: Trends and global mass balance over the last 3000 year. *Ann. Glaciol.*, 10:73-79.
- Kroeze, C., A. Mosier & L. Bouwman. 1999.** Closing the global N₂O budget: a retrospective analysis: 1500 – 1994. *Global Biogeochem. Cy.*, 13: 1– 8.
- Lam, P. & M. M. M. Kuypers. 2010.** Microbial Nitrogen Cycling Processes in Oxygen Minimum Zones. *Annu. Rev. Mar. Sci.*
- Letelier, J., O. Pizarro & S. Nuñez. 2009.** Seasonal variability of coastal upwelling and the upwelling front of central Chile. *J. Geophys. Res.*, 114:1-16.
- Lomas, M.W., N. R. Bates, R. J. Johnson, A. H. Knap, D. K. Steinberg & C. A. Carlson. 2013.** Two decades and counting: 24-years of sustained open ocean biogeochemical measurements in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res. Pt. II.*, 93:16-32.

- Naqvi, S. W. A., D. A. Jayakumar, P. V. Narvekar, H. Naik, V. V. S. S. Sarma, W. DeSouza, S. Joseph & M. D. George. 2000.** Increased marine production of N₂O due to intensifying anoxia on the Indian continental shelf. *Nature*, 40:346–349.
- Naqvi, S. W. A, H. W. Bange, L. Fariás, P. M. S. Monteiro, M. I. Scranton & J. Zhang. 2010.** Marine hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O. *Biogeosciences*, 7:2159-2190.
- Nevison, C. D., T. J. Lueker & R. F. Weiss. 2004.** Quantifying the nitrous oxide source from coastal upwelling. *Global Biogeochem. Cy.*, 18:1-18.
- Nevison, C.D., R. F. Weiss & D. J. Erickson. 1995.** Global oceanic emissions of nitrous oxide. *J.Geophys. Res.*, 100:15.809-15.820.
- North, G. R., T. L Bell, R. F. Cahalan & F. J. Moeng. 1982.** Sampling errors in the estimation of empirical orthogonal functions. *Mon. Wea. Rev.*, 110:699–706.
- Montecinos, A. & F. Gomez. 2010.** ENSO modulation of the upwelling season off southern-central Chile. *Geophys. Res. Let.*, 37:1-4.
- Olafsson, J., S. R. Olafsdottir, A. Benoint-Cattin, M. Danielsen, T. S. Arnarson & T. Takahashi. 2009.** Rate of Iceland Sea acidification from time series measurements. *Biogeosciences*, 6:2661-2668.
- Paulmier, A., D. Ruiz-Pino, V. Garcon & L. Fariás. 2006.** Maintaining of the Eastern South Pacific Oxygen Minimum Zone (OMZ) Chile. *Geophys. Res. Let.*, 33:1-6.
- Prather, M. J. 1998.** Time scales in atmospheric chemistry: coupled perturbations to N₂O, NO_y, and O₃. *Science*, 279:1339-1341.
- Pizarro, O., G. Shaffer, B. Dewitte & M. Ramos. 2002.** Dynamics of seasonal and interannual variability of the Perú-Chile Undercurrent. *Geophys. Res. Let.*, 29:22-26.

- Rabalais, N. N., R. E. Turner, D. Justic & R. J. Diaz. 2009.** Global change and eutrophication of coastal waters. *ICES J. Mar. Sci.*, 66: 1528-1537.
- Ravishankara, A., J. Daniel & R. Portmann. 2009.** Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science* 326:123-5.
- Saavedra, N. 1980.** La presión y la dirección del viento en Concepción. *Tralka* 1:153–162.
- Strub, P. T., J. M. Mesias, V. Montecino, J. Rutllant & S. Salinas. 1998.** Coastal ocean circulation off western South America. Coastal segment (6E). In: Robinson A.R., K.H. Brink (eds.). *The Sea, Vol. 11. John Wiley & Sons, New York*, pp 273-313.
- Sobarzo, M., L. Bravo, D. Donoso, J. Garcés-Vargas & W. Schneider. 2007.** Coastal upwelling and seasonal cycles that influence the water column over the continental shelf off central Chile. *Prog. Oceanogr.*, 75:363-382.
- Syakila, A. & C. Kroeze. 2011.** The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement Management*, 1:17–26.
- Taylor, G. T., F. E. Muller-Kruger, R. C. Thunell, M. I. Scranton, Y. Astor., R. Varela, L. T. Ghinaglia, L. Lorenzoni, K. A. Fanning, S. Hammed & O. Doherty. 2012.** Ecosystem responses in the southern Caribbean Sea to global climate change. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109:19315-19320.
- Wanninkhof, R. 1992.** Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.*, 97: 7373–7382.
- Ward, B. B., M. C. Talbot & M. J. Perry. 1984.** Contributions of phytoplankton and nitrifying bacteria to ammonium and nitrite dynamics in coastal water. *Cont. Shelf Res.*, 3:383–398.
- Weiss, R.F., & B. A. Price. 1980.** Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.*, 8:347-359.

Wooster, W. S. & M. Gilmartin. 1961. The Perú-Chile Undercurrent. *J. Mar. Res.*, 19: 97-122.

Wu, J. 1982. Wind-stress coefficients over sea surface from breeze to hurricane. *J. Geophys. Res.*, 87:9704-9706.

Yool, A., A. P. Martin, C. Fernández & D. R. Clark. 2007. The significance of nitrification for oceanic new production. *Nature*, 447:999–1002.

Zumft, W. G. 1997. Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microbiol. Mol. Biol. R.*, 61:533-616.