



OCEANOGRAFÍA QUÍMICA

Muestreo y Determinación de las Propiedades físico-químicas

Carolina Bueno, Adriana Tudurí, Ernesto Brugnoli
Oceanografía y Ecología Marina
Facultad de Ciencias
Junio 2021

The image is a vertical split-screen. The left half shows the surface of the ocean with small, choppy waves under a bright sky. The right half shows an underwater scene, likely a hydrothermal vent, with a dark blue background and a lighter, mineral-rich plume rising from the seafloor. A white rectangular box is centered horizontally across the middle of the image, containing the text 'Agua/Sedimentos' in a bold, black, sans-serif font.

Agua/Sedimentos

Muestreo y Determinación de las Propiedades Físico-Químicas (AGUA)

1.- Temperatura

2.- Salinidad

3.- Gases disueltos (Oxígeno disuelto)

Muestreo y Determinación de las Propiedades Físico-Químicas (SEDIMENTO)

1.- Granulometría

2.- Contenido materia orgánica

3.- Fitopigmentos (Clorofila y Feopigmentos)

Muestreo y Determinación de las Propiedades Físico-Químicas (AGUA)

1.- Temperatura

2.- Salinidad

3.- Gases disueltos (Oxígeno)

Técnicas de adquisición de datos

- Algunos parámetros pueden ser medidos *in situ* (*en el lugar*), otros pueden ser determinados en laboratorio y otros (ej. temperatura) deben ser determinados *in situ* debido a que no pueden ser conservadas por mucho tiempo.

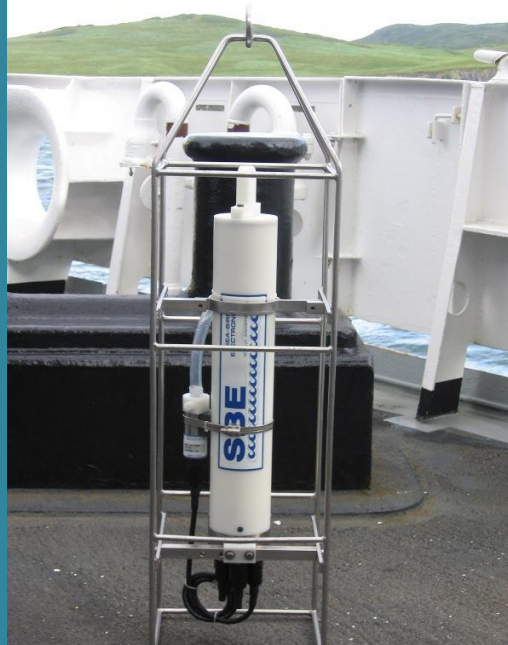
Técnicas de adquisición de datos (muestras)

1.- Temperatura y Salinidad (Salinómetro o Conductímetro)

Laboratorio



Salinómetros-



Costero-Oceanográfico
CTD (Conductividad,
Temperatura, Profundidad)

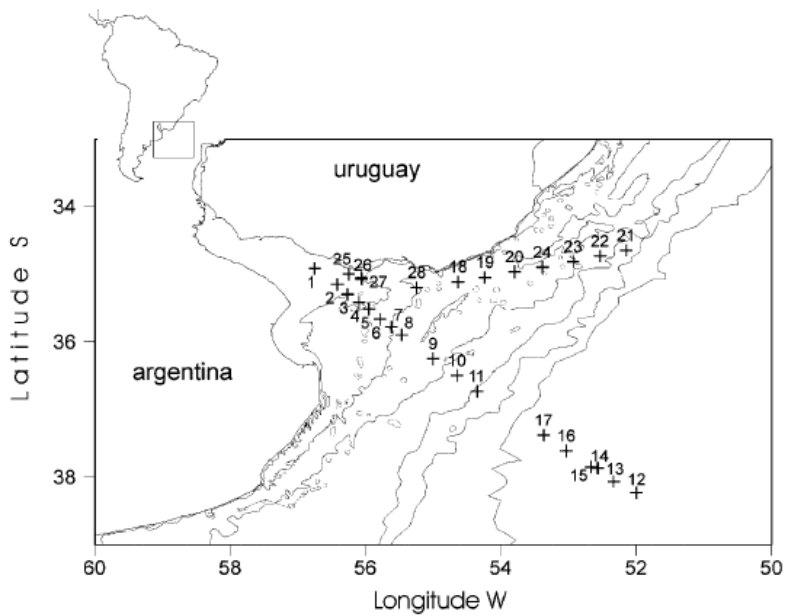
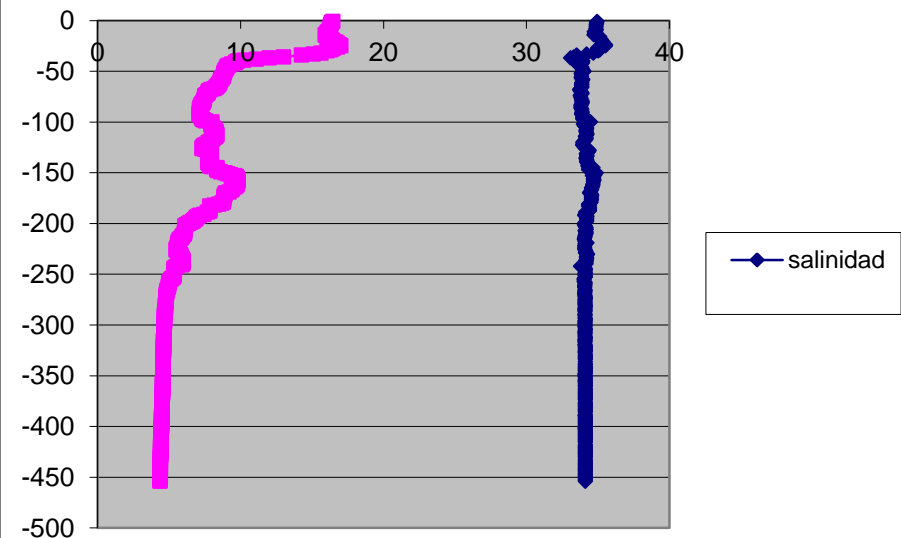
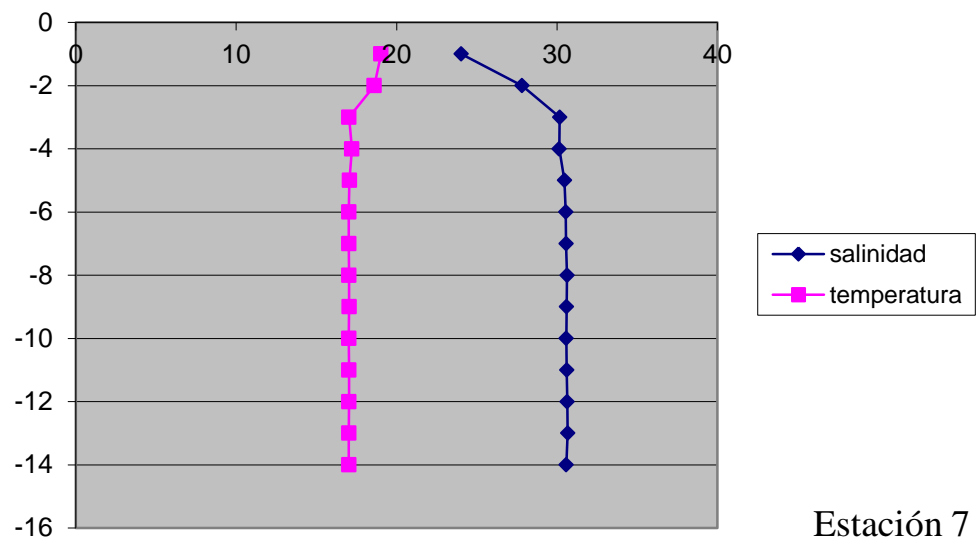


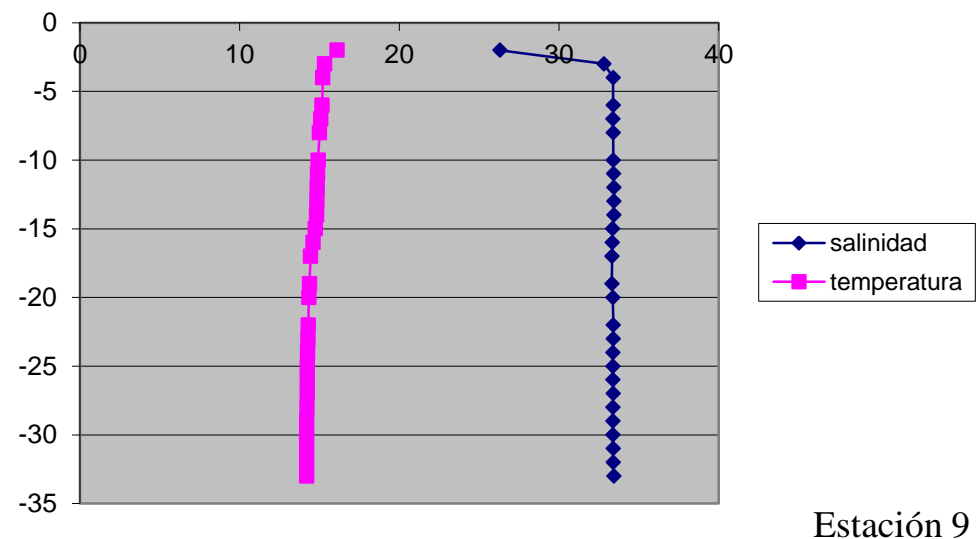
Fig. 1 Map of the study area showing location of sampling stations during the three cruises and corresponding station numbers. Contour lines denote 10, 20, 50, 100, 200 and 1,000 m isobaths



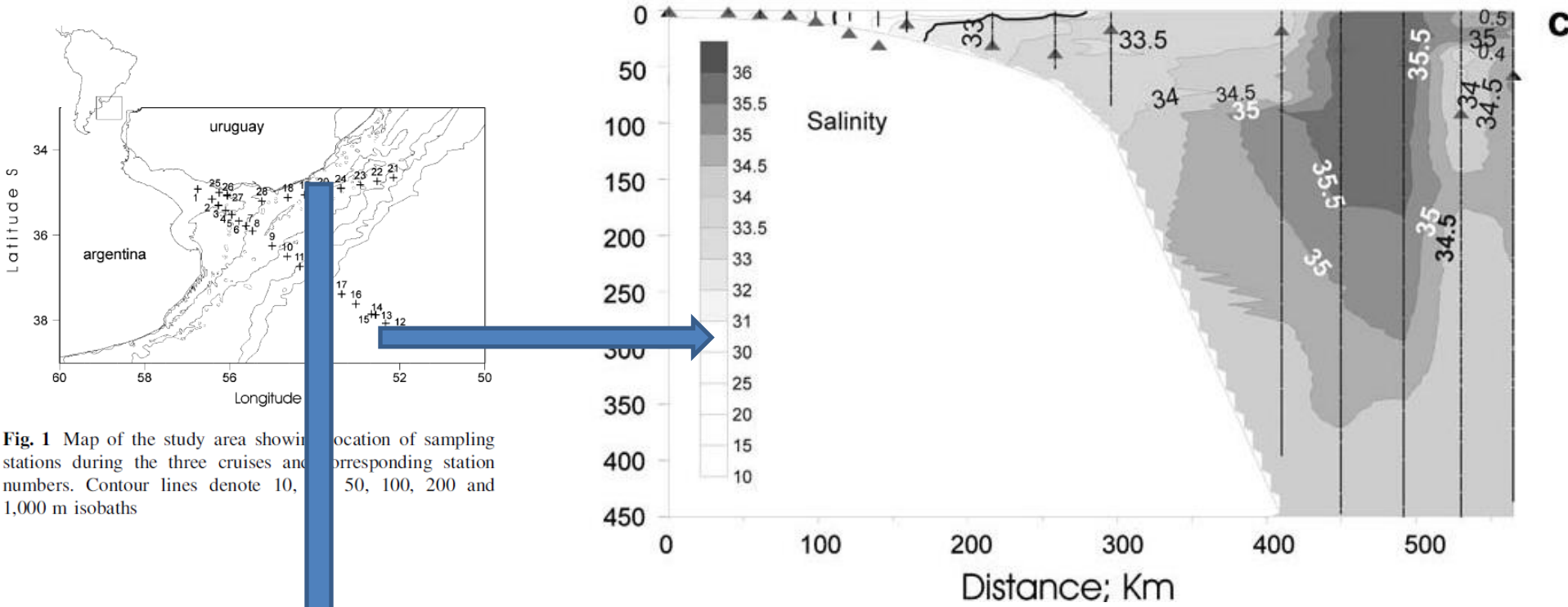
Estación 13



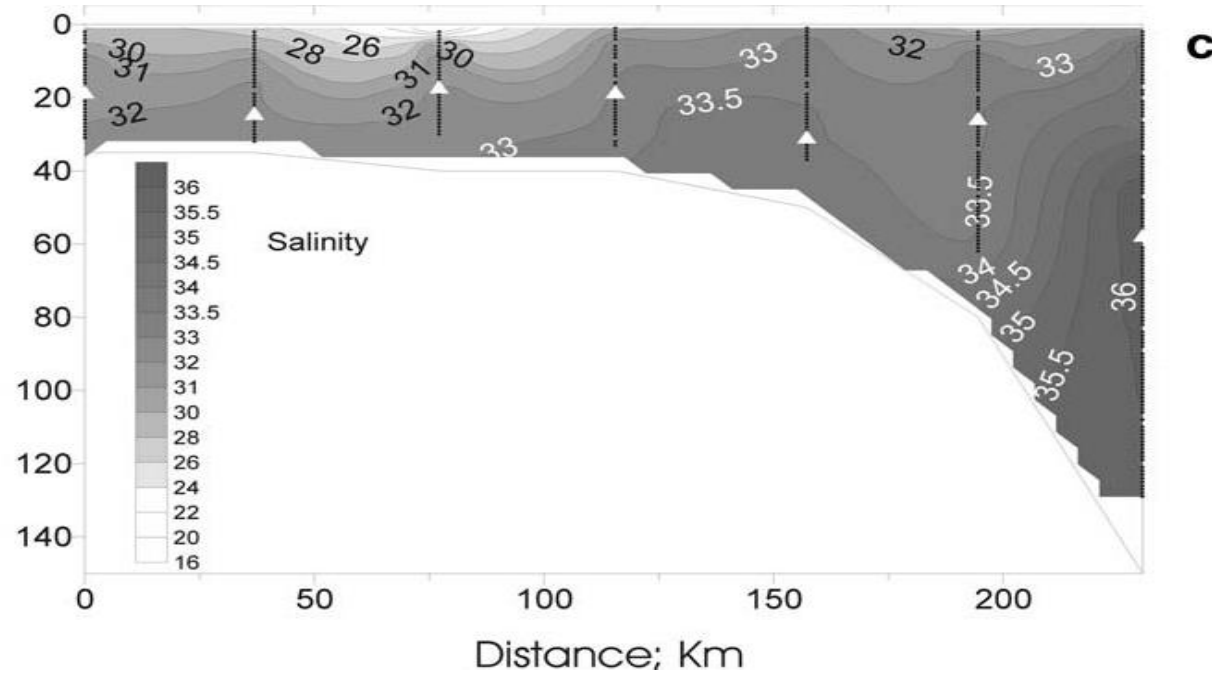
Estación 7



Estación 9



Río de la Plata y
Zona marino-
Costera Adyacente



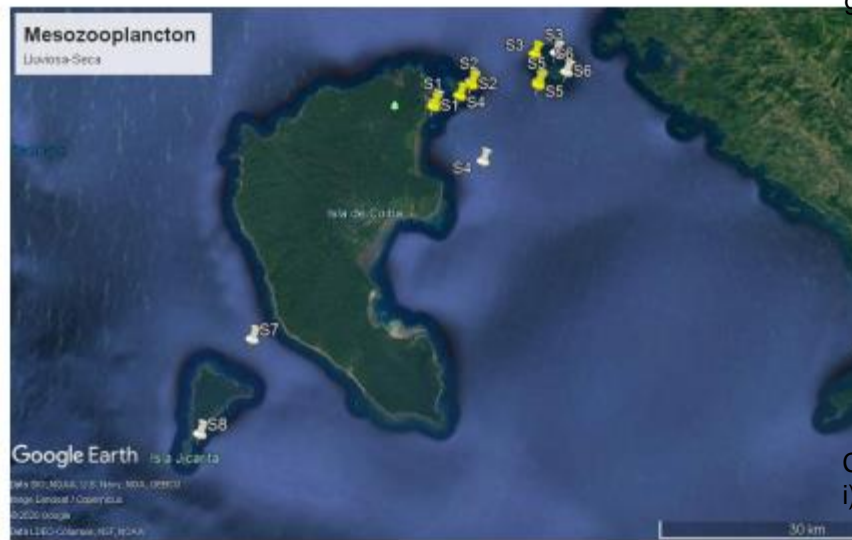
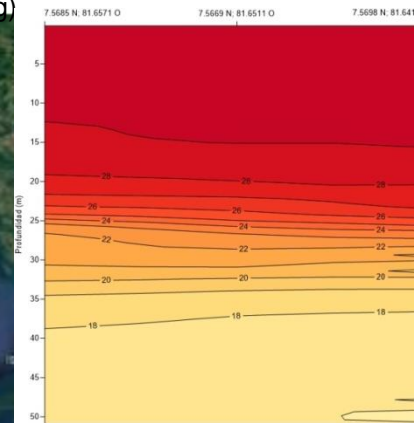


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo durante época lluviosa (amarillo) y seca PNC 2019-2020.

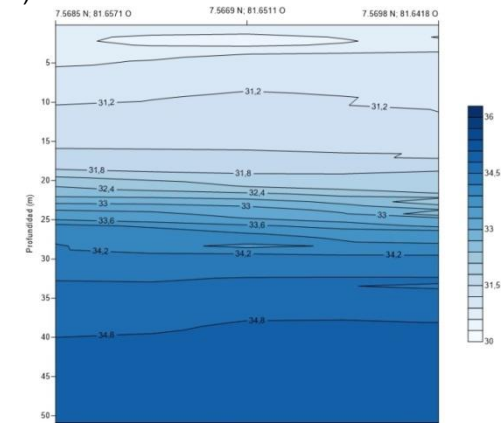


Océanica

a)

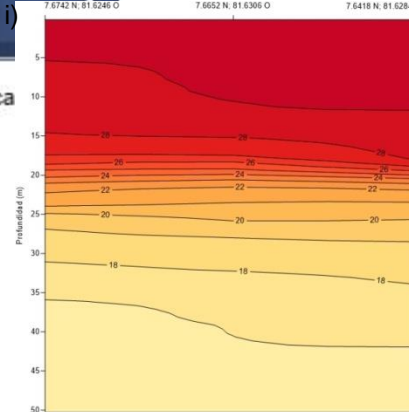


h)

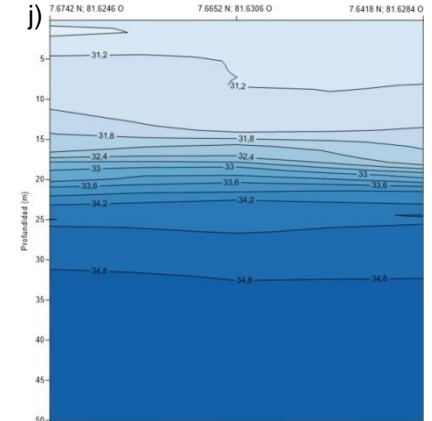


Canales externos

i)

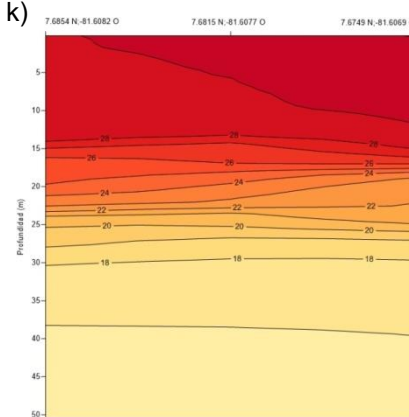


j)

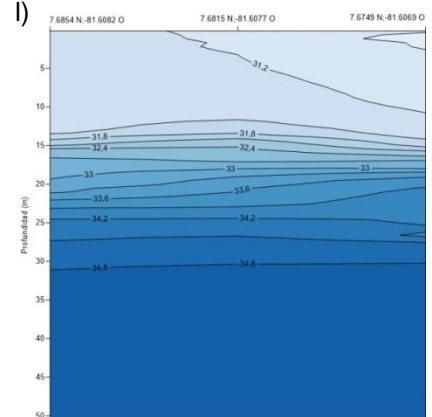


Wahoo Rock

k)



l)



2. Oxímetros (medidores de oxígeno disuelto)



Sensores con membrana

Tipo de sensores

Precauciones

Forma de reportar dato:

Oxígeno disuelto: (mg L^{-1})

Porcentaje de saturación de
Oxígeno (%)
(Temperatura y salinidad: cálculo
o automático)



OXÍMETROS (MEDIDORES DE OXÍGENO DISUELTO)

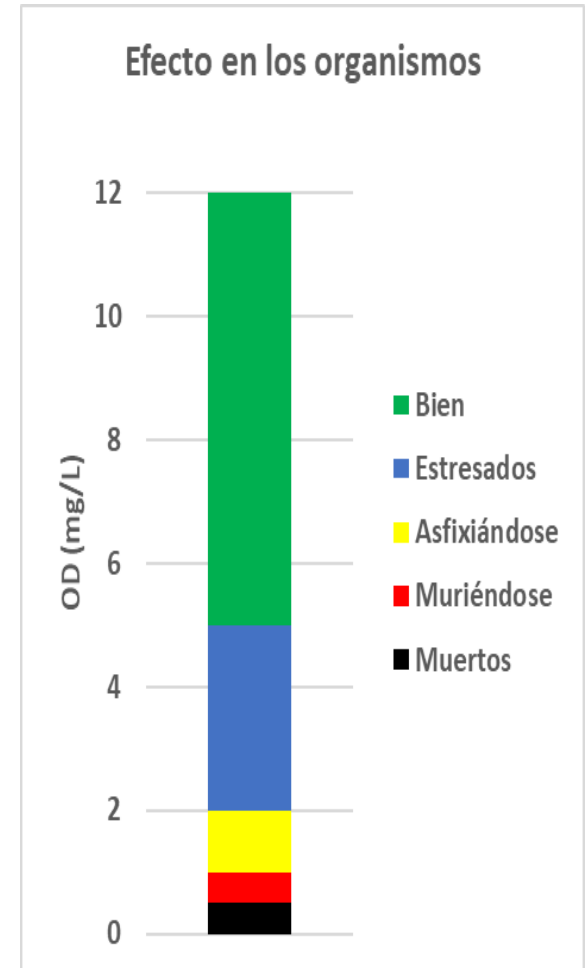


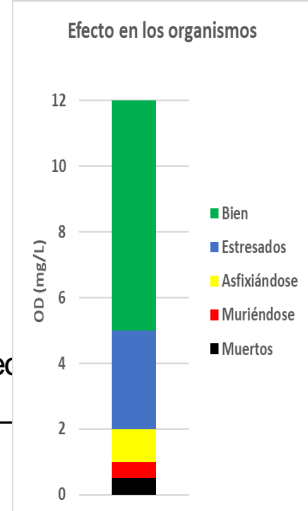
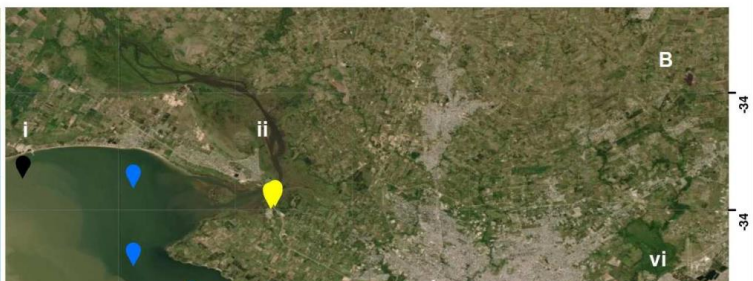
Laboratorio método Winkler



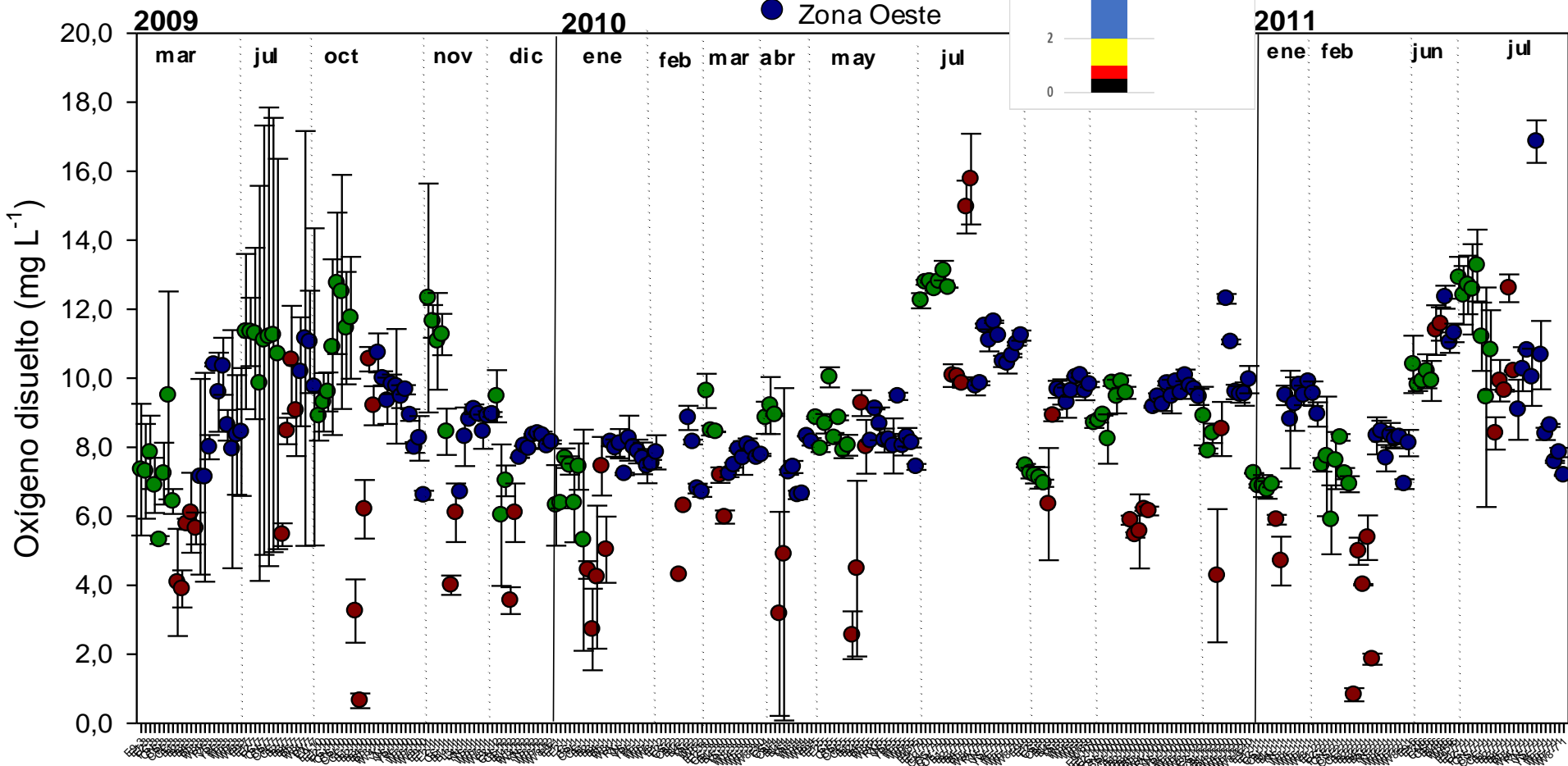
Oxígeno disuelto

| OD (mg/L) | Condición | Consecuencias |
|-----------|------------------|---|
| 0 | Anoxia | Muerte masiva de organismos aerobios. |
| 0 - 2 | Hipoxia | Desaparición de organismos y especies sensibles |
| 2 - 5 | Estrés biológico | Estrés biológico |
| 5 - 8 | Aceptable | Concentraciones adecuadas para la vida de la mayoría de especies y otros organismos acuáticos |
| 8 - 12 | Buena | otros organismos acuáticos |
| > 12 | Sobresaturada | Sistema en plena producción fotosintética |





- Zona Este
- Bahía Montevideo
- Zona Oeste



Muestreo y Determinación de las Propiedades Físico-Químicas (SEDIMENTO)

1.- Granulometría

2.- Contenido materia orgánica

3.- Fitopigmentos (Clorofila y Feopigmentos)

Granulometría – Tamaño de grano



| Partícula | Tamaño |
|----------------|---------------|
| Arcillas | < 0,002 mm |
| Limos | 0,002-0,06 mm |
| Arenas | 0,06-2 mm |
| Gravas | 2-60 mm |
| Cantos rodados | 60-250 mm |
| Bloques | >250 mm |

Fino
(Lodos)

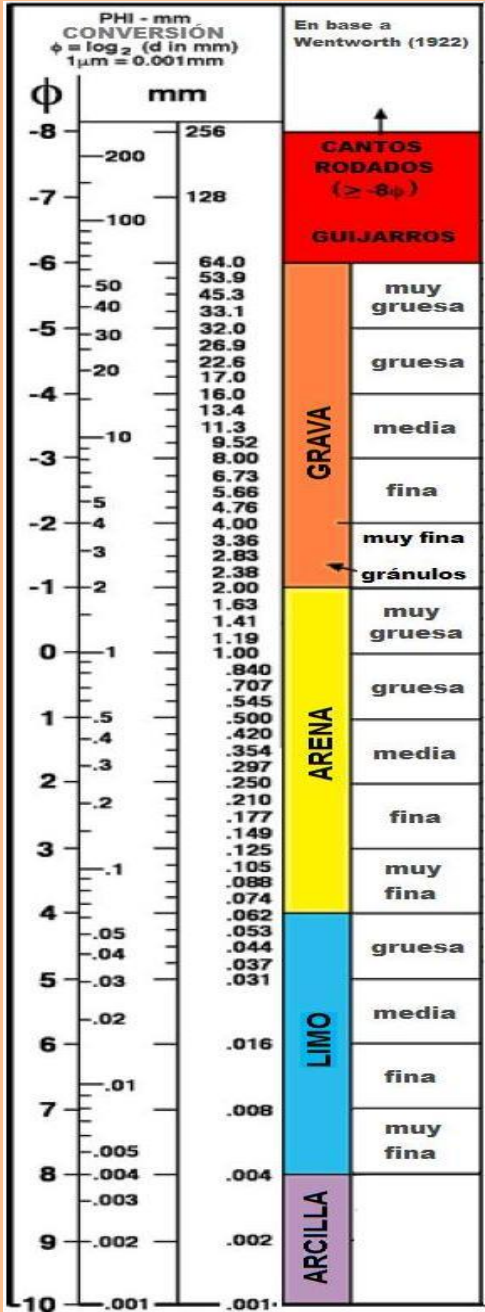
Grueso

Parámetro físico

Estudia es la distribución de los diferentes tamaños de grano en una muestra

Granulometría - Lab

Tamizado en húmedo
Tamizado en seco



Granulometría – Análisis de datos

1803 Gradstat Granu - Excel

Archivo Inicio Insertar Diseño de página Fórmulas Datos Revisar Vista Power Pivot ¿Qué desea hacer?

O3

2 "Calculate Statistics" button. Enter Sample Info in the

3 **Calculate Statistics**

4 Auto. add apertures at:

5 **Half Phi Intervals**

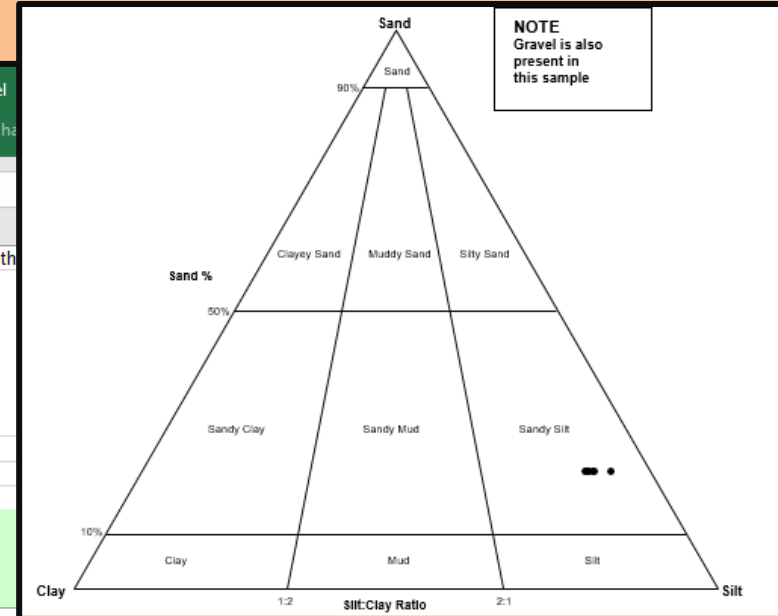
6 **Quarter Phi Intervals**

7 **Laser Granulometer**

8 Print summary sheets for each sample?

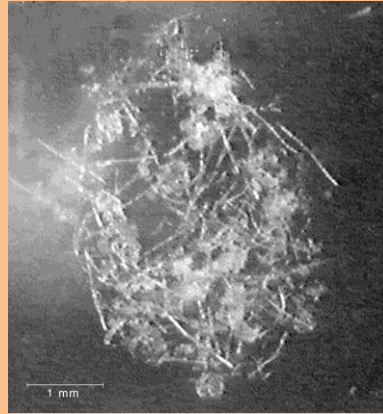
| Aperture (microns) | Class Weight Retained (g or %) in Different Samples | | | | | |
|------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sample Identity: | CA01 | CA02 | CA03 | CA04 | CA05 | CA0 |
| Analyst: | Marcel y Noelia | Marcel y Noelia | Marcel y Noelia | Marcel y Noelia | Marcel y Noelia | Marcel y Noelia |
| Date: | 6/04/2018 | 6/04/2018 | 6/04/2018 | 6/04/2018 | 6/04/2018 | 6/04/2018 |
| Initial Sample Weight: | 242.66 | 222.71 | 227.16 | 221.51 | 74.24 | 176.33 |
| 4000 | 0 | 9.72 | 2.88 | 4.91 | 0 | 0.77 |
| 2800 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2000 | 0.39 | 0.09 | 0.84 | 1.35 | 0.23 | 0.38 |
| 1400 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1000 | 0.1 | 0.35 | 1.12 | 0.94 | 0.17 | 0.03 |
| 710 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 500 | 0.12 | 0.84 | 0.95 | 0.64 | 0.01 | 0.04 |
| 355 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 250 | 3.41 | 4.93 | 6.31 | 0.85 | 2.12 | 5.84 |
| 180 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 125 | 10.53 | 10.7 | 12.78 | 0.85 | 3.34 | 11.24 |
| 90 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 63 | 11.78 | 10.31 | 7.76 | 0.52 | 1.62 | 7.76 |
| | 216.03 | 185.65 | 194.46 | 211.23 | 66.67 | 150.09 |

Multiple Sample Data Input Multiple Sample Statistics Gravel Sand Mud Diagram Sand Silt Clay Dia



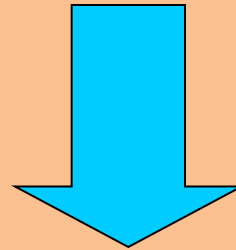
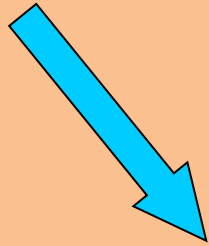
| SAMPLE STATISTICS | | | | | | | | | |
|---|---------------|---------------|-----------------------|---------------|---|---------------|--|--|--|
| SIEVING ERROR: 0.1% | | | | | | | | | |
| SAMPLE IDENTITY: CA0 | | | | | ANALYST & DATE: Marcel y Noelia, 4/6/2018 | | | | |
| SAMPLE TYPE: Trimodal, Poorly Sorted | | | | | TEXTURAL GROUP: Slightly Gravelly Sandy Mud | | | | |
| SEDIMENT NAME: Slightly Fine Gravelly Fine Sandy Very Coarse Silt | | | | | | | | | |
| | | | | | GRAIN SIZE DISTRIBUTION | | | | |
| | μm | ϕ | | | | | | | |
| MODE 1: | 152.5 | 2.737 | GRAVEL: 0.7% | | COARSE SAND: 0.0% | | | | |
| MODE 2: | 76.50 | 3.731 | SAND: 14.3% | | MEDIUM SAND: 3.3% | | | | |
| MODE 3: | 302.5 | 1.747 | MUD: 85.0% | | FINE SAND: 6.4% | | | | |
| D ₁₀ : | 5.414 | 2.968 | | | V FINE SAND: 4.6% | | | | |
| MEDIAN or D ₅₀ : | 19.97 | 5.646 | V COARSE GRAVEL: 0.0% | | V COARSE SILT: 14.2% | | | | |
| D ₆₀ : | 127.8 | 7.529 | COARSE GRAVEL: 0.0% | | COARSE SILT: 14.2% | | | | |
| (D ₃₀ / D ₁₀): | 23.61 | 2.537 | MEDIUM GRAVEL: 0.0% | | MEDIUM SILT: 14.2% | | | | |
| (D ₅₀ / D ₁₀): | 122.4 | 4.561 | FINE GRAVEL: 0.4% | | FINE SILT: 14.2% | | | | |
| (D ₇₅ / D ₂₅): | 5.112 | 1.527 | V FINE GRAVEL: 0.2% | | V FINE SILT: 14.2% | | | | |
| (D ₇₅ - D ₂₅): | 36.32 | 2.354 | V COARSE SAND: 0.0% | | CLAY: 14.2% | | | | |
| METHOD OF MOMENTS | | | | | FOLK & WARD METHOD | | | | |
| | Arithmetic | Geometric | Logarithmic | Geometric | Logarithmic | Description | | | |
| | μm | μm | ϕ | μm | ϕ | | | | |
| MEAN (\bar{x}): | 76.89 | 12.31 | 6.344 | 19.97 | 5.646 | Coarse Silt | | | |
| SORTING (σ): | 336.5 | 3.092 | 1.629 | 3.010 | 1.590 | Poorly Sorted | | | |
| SKEWNESS (S_k): | 12.82 | 2.445 | -2.445 | 0.093 | -0.093 | Symmetrical | | | |
| KURTOSIS (K): | 174.7 | 8.422 | 8.422 | 0.907 | 0.907 | Mesokurtic | | | |

Materia Orgánica

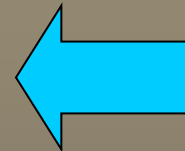


Llegada de detritos
provenientes da
producción pelágica
(Producción alóctona)

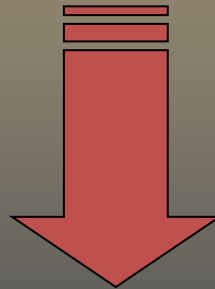
Input Continental



Materia Orgánica



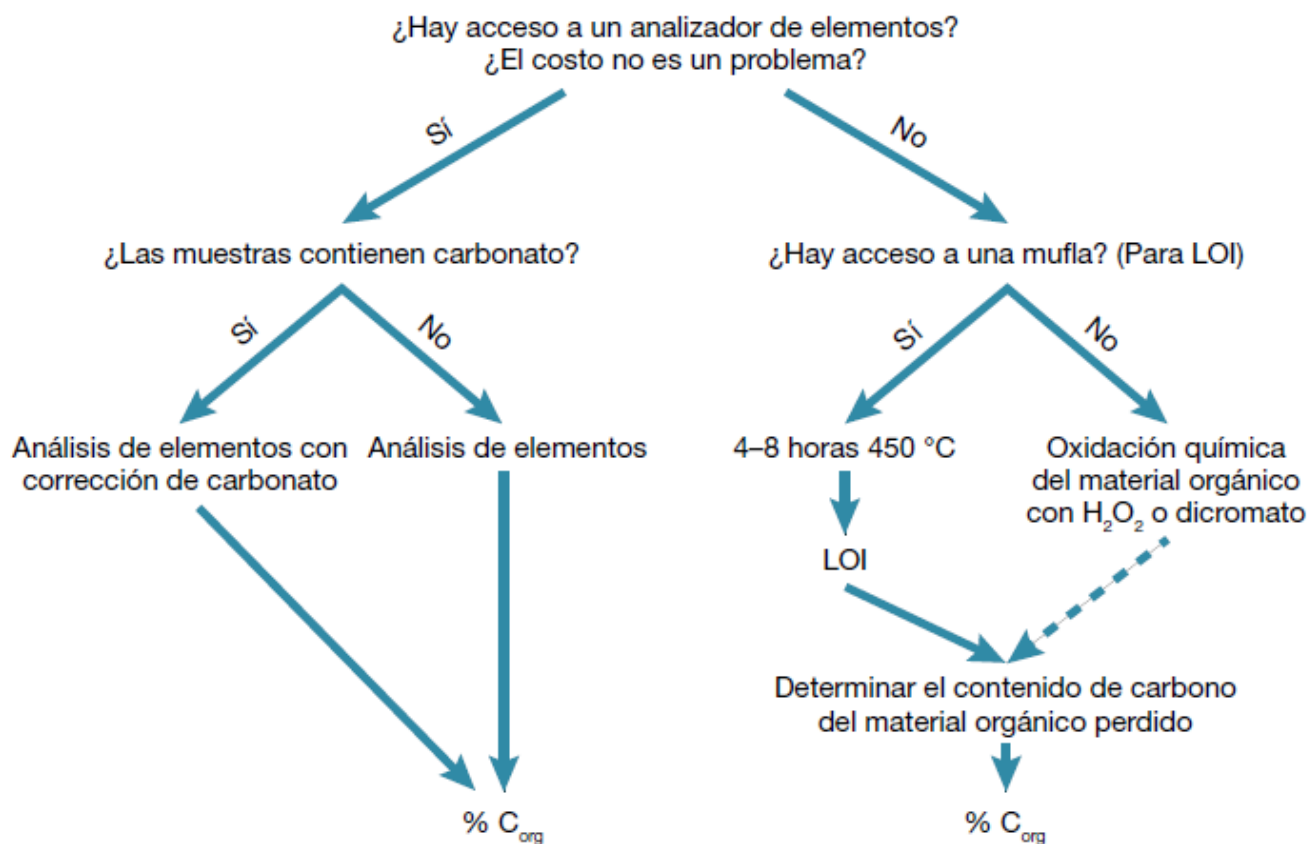
Microalgas bentónicas
Producción autóctona



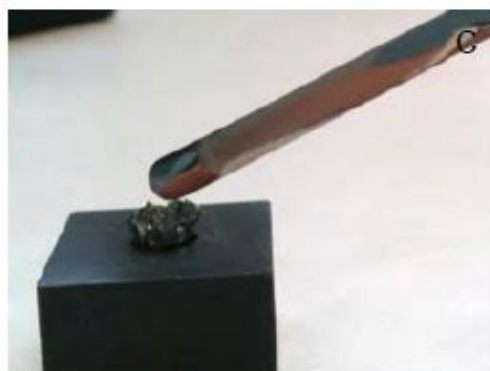
Fauna Bentónica

Materia Orgánica

Árbol de decisión para determinaciones de %C_{org}



Materia Orgánica



Materia Orgánica

En el laboratorio – Pérdida por ignición

Mufla
500 °C – 3 hs



Entre 1 y 2 g
de sedimento
húmedo



Estufa
60 °C – 48 hs



Si la temperatura de combustión supera los
500 °C puede haber error en los resultados
debido a la pérdida de carbonatos

Testigos de sedimento – Imagen del pasado



Integra información, condiciones f-q prevaesientes. Variables. Datación.

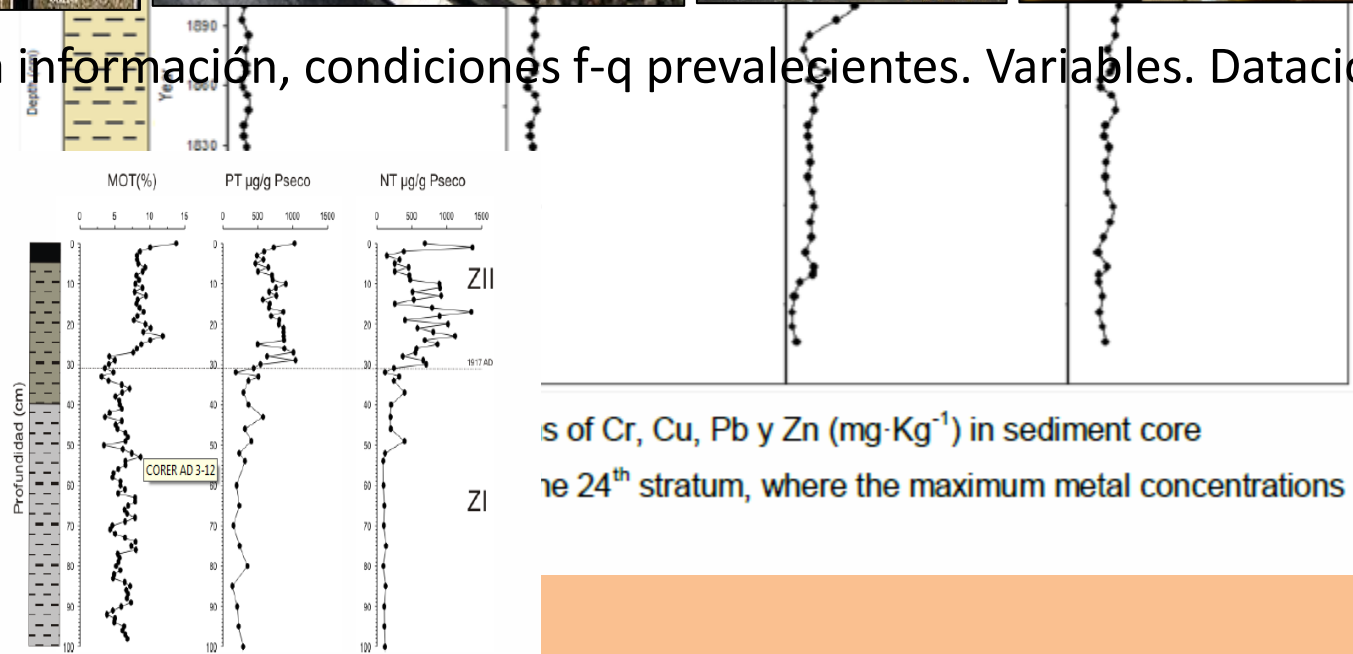


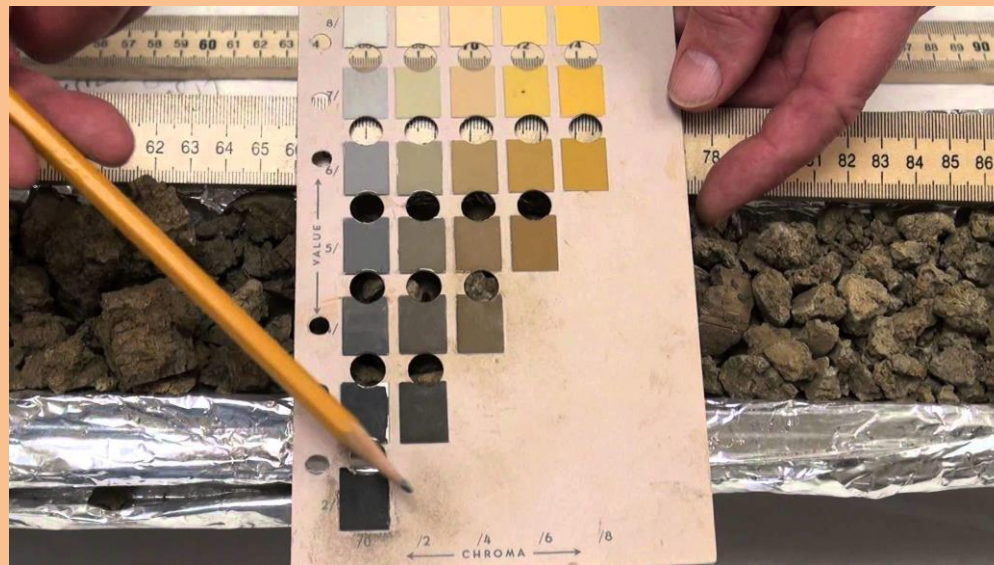
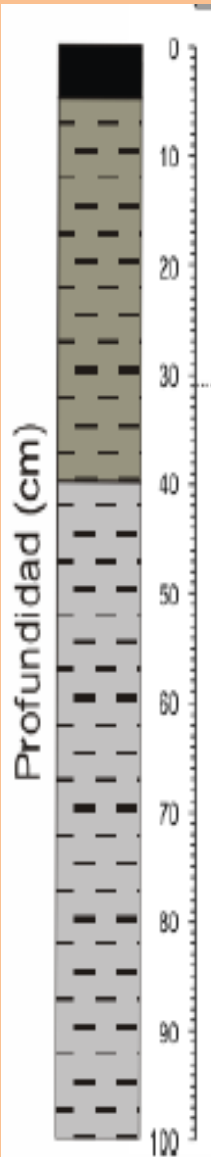
Figura 2. Litología, edad, distribución vertical de MOT, NT, PT en sedimentos del testigo BAT1 (Bahía de Montevideo)



Testigos de sedimento

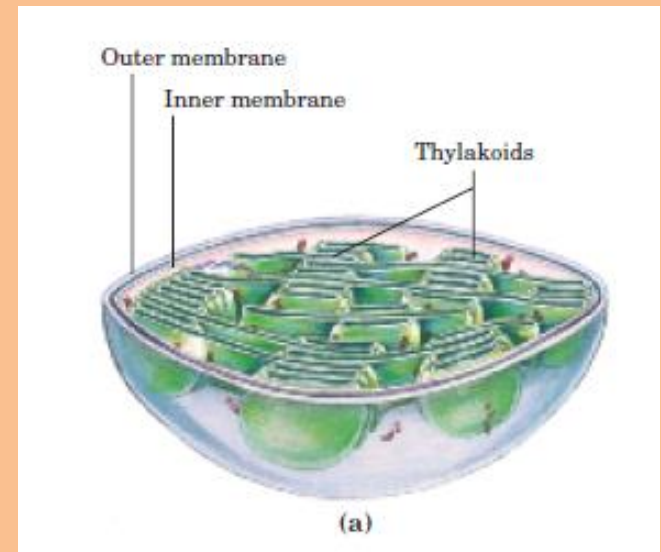
Caracterización

- Largo del testigo
- Estratos
 - Color
 - Litología
 - Presencia ausencia
 - Detritos vegetales
 - Restos Organismos (conchilla)



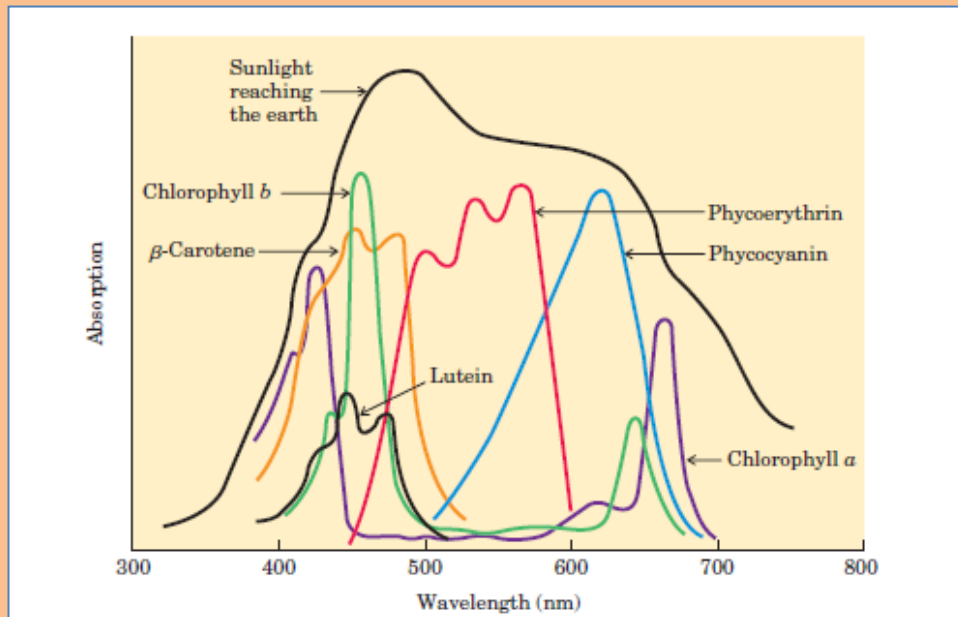
Pigmentos fotosintéticos

- Los principales pigmentos de las células fotosintéticas son clorofilas, carotenoides y ficobilinas.
- Todos los pigmentos están unidos a proteínas, formando complejos distintos.
- Estos complejos pigmento-proteína en algas y plantas superiores se encuentran en la membrana tilacoide de los cloroplastos.



Pigmentos fotosintéticos

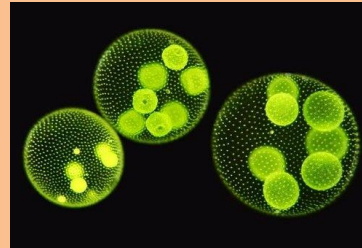
- Los pigmentos fotosintéticos actúan en la fase de luz de la fotosíntesis
- Absorben radiación fotosintéticamente activa (PAR) y la transforman en ATP y NADH (energía química)



- Máximos de absorción depende del tipo de pigmento.

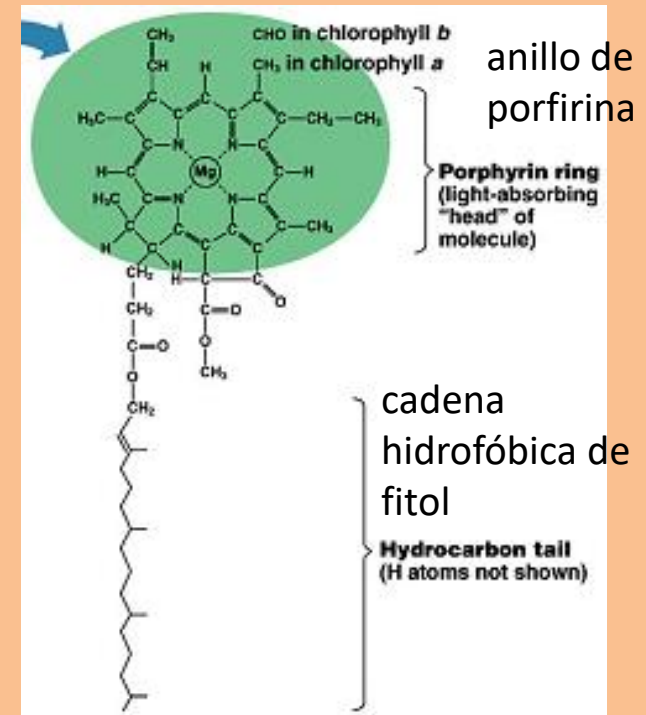
PAR → 400-700 nm

Clorofila



- Familia de pigmentos que se encuentran en organismos autótrofos y en cianobacterias.
- Tipos de clorofilas: Clo a, Clo b, Clo c1,c2, Clo d (especial para cada grupo de plantas y algas).
- La **clorofila a** representa el pigmento fotosintético dominante en los cloroplastos de todos los organismos fotosintetizados.

Estructura química :



Clorofila a : aplicaciones

- Debido a la presencia universal de clorofila a en algas eucariotas y procariotas, su concentración en la columna de agua (o contenido por unidad de sustrato) se usa como un **indicador de la abundancia de fitoplancton y biomasa algal** en las aguas costeras, marinas y estuarinas.
- También es un indicador eficaz del **estado trófico** de un sistema, siendo ampliamente usado para evaluar la calidad del agua.
- En sedimentos → contribución algal
- Cloa/Feo
 - Indicador de degradación y antigüedad
 - Calidad del alimento (relación con organismos)

Toma de muestra para análisis de Cloa

- Los pigmentos fotosintéticos son sensibles a la luz , calor, oxígeno, contaminación orgánica y acidez
- **En el campo**
 - Sedimento superficial
 - Botellas y frascos químicamente inertes
 - Opacas (o ámbar) y frascos negros
 - Mantener frías durante el transporte al laboratorio.
- **En laboratorio**
 - Trabajar con luz verde o atenuada
 - Trabajar en condiciones frescas (congeladas y heladera)
 - Trabajar con guates (evitar contaminación)



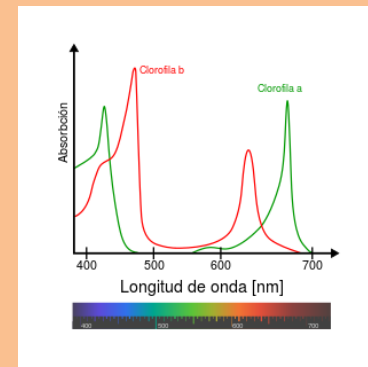
Procesamiento muestras de agua

- **Filtrado en laboratorio**
- Filtros quemados a 450°C
- Filtrar volumen conocido de agua hasta colmatar el filtro (nunca menor a 250 ml)
- Doblar los filtros con la muestra filtrada hacia adentro, envolver el filtro doblado en papel aluminio, guardar en sobre de papel y congelar a -20°C.
- Etiquetar el filtro y refrigerar en oscuridad



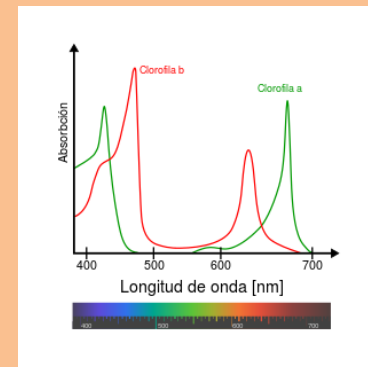
Filtro tamaño de poro, GFC o GFF

Determinación de Clo a por espectrofotometría



- La molécula de clorofila se degrada naturalmente en diversas moléculas denominadas feopigmentos (feofitina, clorofilida, etc.)
- Clorofila y feopigmentos → máximo de absorbancia 665nm
- La clorofila se transforma en feopigmentos mediante **acidificación** (HCl 0.12N)
- Disminución en la absorbancia como resultado de la pérdida del átomo de Mg en el anillo de porfirina

Determinación de Clo *a* por espectrofotometría



Se realizan dos mediciones a dos longitudes de onda :

- A_{665_o} - antes de la acidificación
- A_{665_a} - después de la acidificación

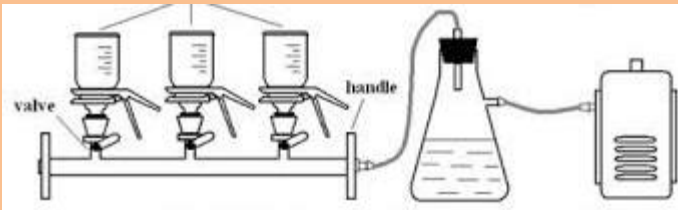
} Máximo de absorbancia

- A_{750_o} - antes de la acidificación
- A_{750_a} - después de la acidificación

} causada por otras partículas

- Ausencia de feopigmentos : $A_{665_o} - A_{750_o} / A_{665_a} - A_{750_a} \leq 1,7$
- Todo feopigmentos : $A_{665_o} - A_{750_o} / A_{665_a} - A_{750_a} = 1$
- $A_{750} > 0,015$ → Filtrar o centrifugar otra vez

Práctica de medición de clorofila *a*



*

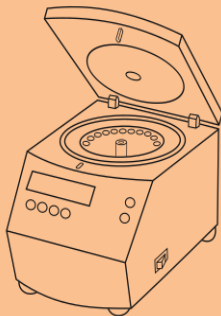


1- Filtrar un volumen conocido de muestra (nunca menor a 250 ml)

2- Colocar los filtros en tubos falcon oscuros o claros envueltos en papel aluminio. Agitar el tubo vigorosamente, o utilizar una varilla de vidrio para desintegrar el filtro.

2- Pesar aproximadamente 1 g de sedimento húmedo

3- Agregar 12 ml /18ml de acetona 90 %/pura ppa. Dejar por 24 horas a 4 °C



4- Centrifugar los tubos durante 5 minutos a 3000 rpm con centrífuga a 4 grados

5- Realizar un blanco con acetona 90 %, midiendo en el espectrofotómetro la absorbancia a 665 nm y 750 nm, utilizando una celda de 1 cm de ancho.

6- Medir la absorbancias de las muestras a las mismas longitudes de onda que en el punto 5. Acidificar con 2 gotas de HCl 0,12 N, y repetir la lectura



7- Realizar cálculos en base a las ecuaciones brindadas

Ecuaciones de clorofila *a* por espectrofotometría

- Ecuaciones de Strickland y Parsons (1972) para análisis de clorofila en agua :

$$\text{Clorofila } a \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{26,7 (A_{665o} - A_{750o} - A_{665a} - A_{750a}) \cdot v}{V \times E}$$

$$\text{Feopigmentos (mg/m}^3\text{)} = \frac{26,7 (1,7(A_{665a} - A_{750a} - A_{665o} - A_{750o})) \cdot v}{V \times E}$$

v - volumen de acetona (ml) utilizado para la extracción

V - volumen de agua filtrada (L)

E – el espesor de la celda del espectrofotómetro (cm)

Ecuaciones de clorofila a por espectrofotometría

- Clorofila a ($\mu\text{g/gsh}$) =
$$\frac{28,917 (A_{665o} - A_{750o} - A_{665a} - A_{750a}) \times v}{P \text{ Clo } a}$$
- Clorofila a ($\mu\text{g/gss}$) =
$$\frac{\text{Clorofila } a (\mu\text{g/gsh})}{(\% \text{ P Seco} / 100)}$$
-
- Feopigmentos ($\mu\text{g/gsh}$) =
$$\frac{28,917 (1,7 (A_{665a} - A_{750a}) - A_{665o} - A_{750o}) \times v}{P \text{ Clo } a}$$
- Feopigmentos ($\mu\text{g/gss}$) =
$$\frac{\text{Feopigmentos } (\mu\text{g/gsh})}{(\% \text{ P Seco} / 100)}$$

P Clo a – peso en g de sedimento húmedo

% P Seco – porcentaje de peso seco, dato obtenido en la determinación de materia orgánica