

UNDERWAY pH MEASUREMENTS IN UPWELLING CONDITIONS: THE CALIFORNIA CURRENT

MEDIDAS EN CONTINUO DE pH EN CONDICIONES DE AFLORAMIENTO: LA CORRIENTE DE CALIFORNIA

T.A. DelValls

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias del Mar
Universidad de Cádiz
Polígono Río San Pedro s/n
11510 Puerto Real, Cádiz, España
E-mail: angel.valls@uca.es

Recibido en septiembre de 1998; aceptado en abril de 1999

ABSTRACT

This paper reports the use of underway spectrophotometric pH as part of a series of measurements (together with underway salinity, temperature and some discrete measurements of chlorophyll *a*) made in the California Current coastal upwelling area. The values of pH obtained (measured at 25°C) ranged from 7.6 near the coastline (in the centre of the upwelling) to 8.3 at the western boundary of the study area (close to the oceanic environment); pH values were more uniform away from the influence of upwelling. Variations in the pH, temperature and chlorophyll *a* were all approximately in phase. In particular, higher pH values –indicative of photosynthetic activity– were well correlated with the chlorophyll *a* measurements. These results illustrate the need to consider both small and mesoscale processes when investigating carbon dioxide exchange across the air-sea interface in such systems, and also show that spectrophotometric pH measurements are sufficiently sensitive (and can be measured sufficiently rapidly) to describe various biogeochemical processes in such systems.

Key words: spectrophotometric pH, CO₂, biogeochemical processes, upwelling, California Current.

RESUMEN

Este trabajo muestra el uso de medidas espectrofotométricas de pH realizadas de forma continua y automatizadas como parte de una serie de medidas (conjuntamente en continuo, la salinidad, temperatura y algunos datos discretos de clorofila *a*) en el área de afloramiento de la Corriente de California. Los valores obtenidos de pH (medidos a 25°C) oscilaron entre 7.6 cerca de la línea de costa (en el centro del afloramiento) y 8.3 en la frontera más oeste del área estudiada (cerca del ambiente oceánico); los valores de pH fueron más uniformes lejos de la zona de influencia del afloramiento. Las variaciones en pH, temperatura y clorofila *a* estuvieron aproximadamente en fase conjuntamente. En particular, los valores mayores de pH –indicativos de actividad fotosintética– mostraron buena correlación con las medidas de clorofila *a*. Estos resultados muestran la necesidad de considerar tanto los procesos a nivel de escala pequeña como a mesoescala cuando se estudia el intercambio de dióxido de carbono a través de la

interfase aire-océano en sistemas como los estudiados, y también muestran a las medidas espectrofotométricas de pH como suficientemente sensibles (pudiéndose medir suficientemente rápido) para describir diferentes procesos biogeoquímicos en estos sistemas.

Palabras clave: pH espectrofotométrico, CO₂, procesos biogeoquímicos, afloramiento, Corriente de California.

INTRODUCTION

The oceans play a crucial role in the global carbon cycle. Much of the open ocean acts, at present, as a net sink for carbon dioxide and thereby ameliorates the anthropogenic "greenhouse" effect, but there is widespread disagreement about the importance of various biological and physical mechanisms that influence the budget of carbon dioxide at the ocean surface. In particular, this effect is poorly studied in the coastal system. Initial results obtained by our group suggest that they operate more as a source of carbon dioxide to the atmosphere than as a sink (Forja *et al.*, 1998).

Four parameters can be used to characterize the CO₂ system in the ocean: total dissolved inorganic carbon (C_T), total alkalinity (TA), fugacity of the CO₂ gas in equilibrium with a sample of seawater ($f(\text{CO}_2)$) and the pH; however, only two are needed to provide a complete description. Seawater pH can be considered to be a master variable for many physical and biological processes in the ocean and its accurate and precise measurements used to quantify many aspects of ocean CO₂ chemistry.

In the past, oceanic pH measurements have typically been made using a potentiometric technique based on an operational definition of pH. This approach, which uses the hydrogen ion sensitivity of the glass electrode as the basis for the measurement, is prone to a variety of experimental problems, such as electrode drift, susceptibility to electromagnetic

INTRODUCCIÓN

El océano juega un papel crucial en el ciclo global del carbono. Gran parte del océano abierto actúa, actualmente, como un sumidero neto de dióxido de carbono y de este modo aminora el efecto antropogénico "invernadero", pero no existe un amplio consenso sobre la importancia de los diversos mecanismos biológicos y físicos que determinan el balance del dióxido de carbono en la superficie del océano. En particular, este efecto está poco estudiado en los sistemas costeros. Los resultados iniciales obtenidos por nuestro grupo sugieren que estos sistemas podrían operar más como una fuente de dióxido de carbono a la atmósfera que como un sumidero (Forja *et al.*, 1998).

Son cuatro los parámetros utilizados para caracterizar el sistema del CO₂ en el océano: carbono inorgánico disuelto (C_T), alcalinidad total (TA), fugacidad del gas CO₂ en equilibrio con una muestra de agua de mar ($f(\text{CO}_2)$) y el pH; sin embargo, sólo se necesitan dos de ellos para determinar una descripción completa. El pH del agua de mar puede ser considerado como una variable maestra para entender muchos de los procesos físicos y biológicos en el océano y su medida exacta y precisa es usada para cuantificar muchos de los aspectos de la química del CO₂.

En el pasado, las medidas de pH en el océano han sido realizadas usando una técnica potenciométrica basada en una definición operacional del pH. Esta aproximación, la cual utiliza la sensibilidad del electrodo de vidrio al ion hidrógeno como base de su medida, es propensa a una variedad de problemas experimentales, como la deriva del electrodo, susceptibilidad a interferencias

interference and problems with reference electrodes. It is this catalog of potential problems that is in part responsible for the poor opinion many chemical oceanographers have of pH measurements.

Recent advances in measurement techniques and calibration (see, e.g., Clayton and Byrne, 1993; DeIValIs and Dickson, 1998) are expected to encourage a revival in the popularity of pH measurements and a renewed understanding of the importance of this parameter in interpreting acid-base processes in seawater, particularly those involving the biogeochemically important carbon dioxide system. The present-day spectrophotometric technique is at the same time rapid, sensitive, precise and accurate, and holds a great deal of promise for the study of those biogeochemical processes that affect the oceanic CO₂ system.

The pH—when measured at a constant temperature—is dependent on the ratio of total alkalinity to total dissolved inorganic carbon. Thus, changes in pH can be interpreted as changes in the extent of the various oceanographic processes that can affect this ratio (fig. 1). Such processes include mixing, for which pH can be considered a potential water mass tracer; the formation and dissolution of calcium carbonate, such as in coccolith blooms or in the lysocline; and as an additional clue to the relative importance of abiological versus biological processes in affecting measured $f(\text{CO}_2)$ distributions.

In practice, variations in ocean biology and physics create chemical changes that obscure the direct, distinct signature of ocean acidification by invasion of anthropogenic CO₂. Measurements of pH in a coastal upwelling zone should provide insights into the changes created by the three principal processes that occur in these zones: carbon dioxide air-sea exchanges, biological activity and mixing.

electromagnéticas y problemas con los electrodos de referencia. Es este catálogo de problemas potenciales el cual es en parte responsable de la pobre opinión que muchos oceanógrafos químicos tienen de las medidas de pH.

Los avances recientes en las técnicas de medida y de calibración (ver, e.g., Clayton y Byrne, 1993; DeIValIs y Dickson, 1998) estimulan un renacimiento en la popularidad de las medidas de pH y un entendimiento renovado de la importancia de este parámetro en la interpretación de los procesos ácido-base en agua de mar, particularmente aquellos que están envueltos en el sistema global biogeoquímico del dióxido de carbono. La técnica espectrofotométrica más moderna y actual es a la vez rápida, sensible, precisa y exacta, y abre nuevas posibilidades en el estudio de aquellos procesos biogeoquímicos que afectan el sistema oceánico del CO₂.

El pH—cuando es medido a temperatura constante—depende del cociente entre la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto. Así, cambios en el pH pueden ser interpretados como cambios en la extensión de varios de los procesos oceanográficos que pueden afectar a este cociente (fig. 1). Estos procesos incluyen mezclas, en las cuales el pH puede ser considerado un trazador potencial de masas de agua; la formación y disolución de carbonato cálcico, como en los *blooms* de coccolitofóridos (coccolitos) o en la lisocline; y como una información adicional en la importancia relativa de los procesos biológicos frente a los no biológicos sobre las distribuciones de las medidas de $f(\text{CO}_2)$.

En la práctica, las variaciones en la biología y la física del océano provocan cambios químicos que oscurecen la influencia directa de la acidificación del océano debido a la invasión del CO₂ antropogénico. Las medidas de pH en una zona de afloramiento costero deberían ofrecer una nueva percepción del entendimiento de los cambios creados por los tres principales procesos que ocurren en estas zonas: intercambios de dióxido de carbono entre el aire y el océano, actividad biológica y mezcla de aguas.

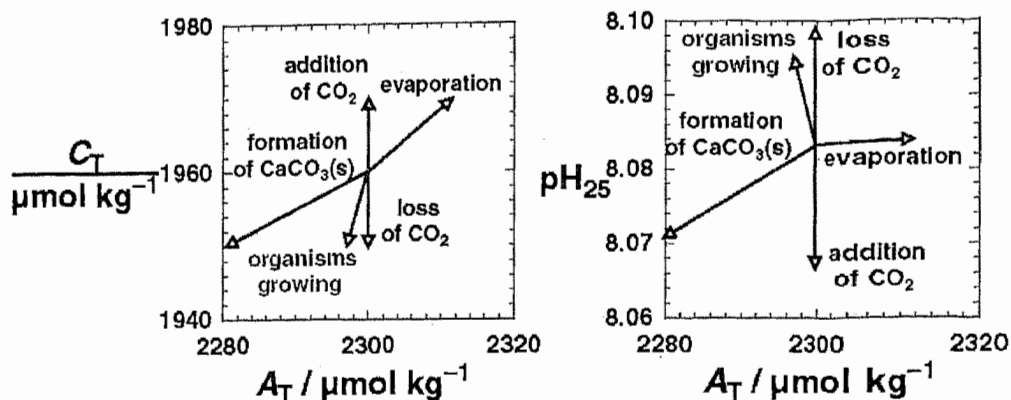


Figure 1. Oceanic processes that can affect pH measured at 25°C.

Figura 1. Procesos oceánicos que pueden afectar la determinación del pH a 25°C.

This paper describes the basis of spectrophotometric pH measurements, and indicates how it can be used in a system to measure pH in pumped samples of seawater while the research vessel is underway. Also, this underway pH system was used during a cruise organized by Ken Bruland of the University of California, Santa Cruz, in the upwelling associated with the California Current. Additional measurements of underway salinity and temperature are also used together with some discrete measurements of chlorophyll *a* to interpret the data obtained.

Este estudio describe las bases de las medidas espectrofotométricas e indica cómo deben ser utilizadas mediante el uso de un sistema específicamente diseñado para medir pH en muestras de agua de mar bombeadas mientras el desarrollo de transectos oceanográficos. Además, este sistema se utilizó durante una campaña oceanográfica organizada por Ken Bruland de la Universidad de California, Santa Cruz, en el afloramiento asociado con la Corriente de California. Conjuntamente se utilizaron medidas en continuo de salinidad y temperatura, así como algunas medidas discretas de clorofila *a* para la interpretación de los datos obtenidos.

MATERIAL AND METHODS

MATERIAL Y MÉTODOS

The measurement of underway pH

La medida en continuo del pH

A method is described for the determination of underway spectrophotometric pH on the total hydrogen ion concentration pH scale. The total hydrogen ion concentration, $[\text{H}^+]$, is expressed as moles per kilogram of seawater. This scale includes the contribution of the medium ion sulfate and is defined as:

Se describe un método para la determinación automática y en continuo de pH espectrofotométrico en la escala total del ion hidrógeno. La concentración total de hidrógeno, $[\text{H}^+]$, está expresada como moles por kilogramo de agua de mar. Esta escala incluye la contribución del ion sulfato presente en el medio y está definida como:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_F \cdot \left(1 + \frac{S_T}{K_S}\right) \approx [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] \quad (1)$$

$[\text{H}^+]_F$ is the free concentration of hydrogen ion in seawater, S_T is the total sulfate concentration $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ and K_S is the acid dissociation constant for HSO_4^- . The pH is then defined as the negative of the base 10 logarithm of the hydrogen ion concentration:

$[\text{H}^+]_F$ es la concentración libre del ion hidrógeno en agua de mar, S_T es la concentración total de sulfato $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ y K_S es la constante de disociación ácida del HSO_4^- . Entonces, el pH se define como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración del ion hidrógeno:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{mol} \cdot \text{kg} \cdot \text{soln}^{-1}}\right) \quad (2)$$

Oceanic pH measurements have usually been made using a potentiometric technique based on an operational definition of pH. This approach, which uses the hydrogen ion sensitivity of the glass electrode as the basis for the measurement, is fraught with a variety of problems that are almost completely absent from the spectrophotometric measurement of pH, although the necessary calibration information is still scarce (table 1). The advent of the spectrophotometric measurements of ocean pH (see, e.g., Clayton and Byrne, 1993) sets the precision of seawater pH measurements in a new domain. The measurements of Byrne and coworkers indicate that it is now possible to make pH measurements at sea with a precision significantly better than 0.0005 pH units.

Las medidas oceánicas de pH han sido llevadas a cabo mediante una técnica potenciométrica basada en una definición operativa del pH. Esta aproximación, que utiliza la sensibilidad al ion hidrógeno del electrodo de vidrio como base de la medida, está altamente influenciada por una variedad de problemas que están prácticamente ausentes en las medidas espectrofotométricas de pH, aunque éstas todavía necesitan de información relativa a su calibración (tabla 1). La ventaja de las medidas espectrofotométricas del pH en el océano (ver, e.g., Clayton y Byrne, 1993) sitúa la precisión de la determinación del pH en un nuevo dominio. Las medidas realizadas por el Prof. Byrne y colaboradores indican la posibilidad de realizar determinaciones de pH en el océano con una precisión significativamente mejor que 0.0005 unidades de pH.

Principle of spectrophotometric pH measurements.

The values of pH are determined by adding an indicator dye to seawater. For the sulfonaphthalein indicators such as thymol blue, *m*-cresol purple or cresol red, the reaction of interest at seawater pH is the second dissociation $\text{HI}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^{2-}(\text{aq})$, the indicator being present at a low level in a seawater sample. The

Bases teóricas en la determinación espectrofotométrica del pH

Los valores del pH son determinados mediante la adición de un indicador coloreado al agua de mar. Para los indicadores sulfoneftalinos como el azul de timol, el *m*-cresol púrpura o el rojo de cresol, la reacción de interés al pH del agua de mar es la segunda disociación $\text{HI}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^{2-}(\text{aq})$, estando presente el indicador a

Table 1. Comparison of pH measurements using two different techniques: potentiometric and spectrophotometric.

Tabla 1. Comparación de las medidas de pH utilizando dos técnicas diferentes: potenciométrica y espectrofotométrica.

Approach	Advantages	Disadvantages	Precision	Accuracy
Potentiometric using a volt-meter with high impedance (pH meter) and a glass electrode	Relatively inexpensive, non-destructive, high reading rate (>1 Hz).	Electrical problems: drift, susceptibility to noise, ground loop problems. Needs frequent calibrations, using buffers based on synthetic seawater.	0.003 (Fuhrmann and Zirino, 1988)	0.002 (DelValls and Dickson, 1998)
Spectro-photometric	Freedom in the day to day calibration: inherent in prior knowledge of thermodynamic properties of the indicator dye. High sensitivity.	Relatively expensive (needs good spectrophotometers). Slow measurement rate for discrete samples (Clayton and Byrne, 1995).	0.0004 (Clayton and Byrne, 1993) 0.0005 (this paper)	0.002 (DelValls and Dickson, 1998)

total hydrogen ion concentration of the sample can then be determined:

baja concentración en una muestra de agua de mar. La concentración total del ion hidrógeno de la muestra puede determinarse entonces como:

$$pH^* = pK^*(HI) + \log\left(\frac{m(I^{2-})}{m(HI^-)}\right) \quad (3)$$

The principle of this approach uses the fact that the different forms of the indicator have substantially different absorption spectra (fig. 2). Thus, the information contained in the composite spectrum (fig. 3) can be used to estimate $m(I^{2-})/m(HI^-)$.

At an individual wavelength, λ , the measured absorbance in a cell with a path length, l , is given by the Beer-Lambert law as:

La base teórica de esta aproximación utiliza el hecho que diferentes formas del indicador presentan sustancialmente diferentes espectros de absorción (fig. 2). Así pues, la información incluida en el espectro conjunto (fig. 3) puede ser utilizada para estimar $m(I^{2-})/m(HI^-)$.

A una determinada longitud de onda, λ , la absorbancia medida en la celda de longitud, l , es determinada por la ley de Lambert-Beer:

$$\frac{A_\lambda}{l} = \epsilon_\lambda(HI^-) \cdot m(HI^-) + \epsilon_\lambda(I^{2-}) \cdot m(I^{2-}) + B_\lambda + e \quad (4)$$

where B_λ corresponds to the background absorbance of the sample and e is an error due to instrumental noise. Provided that the values of the extinction coefficients, $\epsilon_\lambda(\text{HI}^-)$ and $\epsilon_\lambda(\text{I}^{2-})$, have been measured as a function of wavelength, absorbance measurements made at two or more wavelengths can be used to estimate the ratio $m(\text{I}^{2-})/m(\text{HI}^-)$.

In the case that only two wavelengths are used (see, e.g., Clayton and Byrne, 1993; Zhang and Byrne, 1996), and provided that the background can be eliminated by a subtractive procedure, equation (4) can be rearranged to give (assuming no instrumental error):

$$\frac{m(\text{I}^{2-})}{m(\text{HI}^-)} = \frac{\left(\frac{A_1}{A_2}\right) - \frac{\epsilon_1(\text{HI}^-)}{\epsilon_2(\text{HI}^-)}}{\frac{\epsilon_1(\text{I}^{2-})}{\epsilon_2(\text{HI}^-)} - \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \cdot \left(\frac{\epsilon_2(\text{I}^{2-})}{\epsilon_2(\text{HI}^-)}\right)} \quad (5)$$

Numbers 1 and 2 refer to the two wavelengths chosen. The optimal choice of wavelengths corresponds the use of the absorbance maxima of the acid and base forms, respectively; this choice is the most sensitive as well as being forgiving of minor deviations in wavelength reproducibility. The various terms ϵ are the extinction coefficients of the specified species at wavelengths 1 and 2, respectively. Thus, calibration of spectrophotometric pH measurements requires the determination of the extinction coefficients of the acid and the base forms of the indicator as a function of wavelength as well as the equilibrium constant $K^*(\text{HI}^-)$ as a function of temperature and salinity.

Apparatus

The underway pH measurement system comprises a number of separate sub-systems (figs. 4, 5) controlled from a computer. A brief description is provided here (A.G. Dickson, in preparation).

donde B_λ corresponde al nivel de base de la absorbancia de la muestra y e es un error debido al ruido instrumental. Conociendo la relación de los coeficientes de extinción $\epsilon_\lambda(\text{HI}^-)$ y $\epsilon_\lambda(\text{I}^{2-})$ con la longitud de onda, la determinación de la absorbancia a dos o más longitudes de onda puede ser utilizada para estimar la relación $m(\text{I}^{2-})/m(\text{HI}^-)$.

En el caso que se utilicen dos longitudes de onda (ver, e.g., Clayton y Byrne, 1993; Zhang y Byrne, 1996), y conociendo que el nivel de base puede ser eliminado mediante un procedimiento de substracción, la ecuación (4) puede ser reordenada (asumiendo que no existe error debido al instrumento) como:

Los números 1 y 2 hacen referencia a las dos longitudes de onda elegidas. La elección óptima de las longitudes de onda corresponden al uso de los máximos de absorbancia de las formas ácida y básica, respectivamente; esta selección es a la vez la más sensible y ofrece menores desviaciones en la reproducibilidad de la longitud de onda. Los diversos términos ϵ son los coeficientes de extinción de las especies especificadas a las longitudes de onda 1 y 2, respectivamente. Por esto, la calibración de la medida espectrofotométrica necesita de la determinación de los coeficientes de extinción de las formas ácida y básica del indicador como función de la longitud de onda, así como la expresión de la constante de equilibrio $K^*(\text{HI}^-)$ como función de la temperatura y la salinidad.

Aparatos

El sistema automático y de medida en continuo de pH lleva asociado un número de diferentes subsistemas (figs. 4, 5) controlados por un ordenador. Una descripción breve se realiza en este trabajo (A.G. Dickson, en preparación).

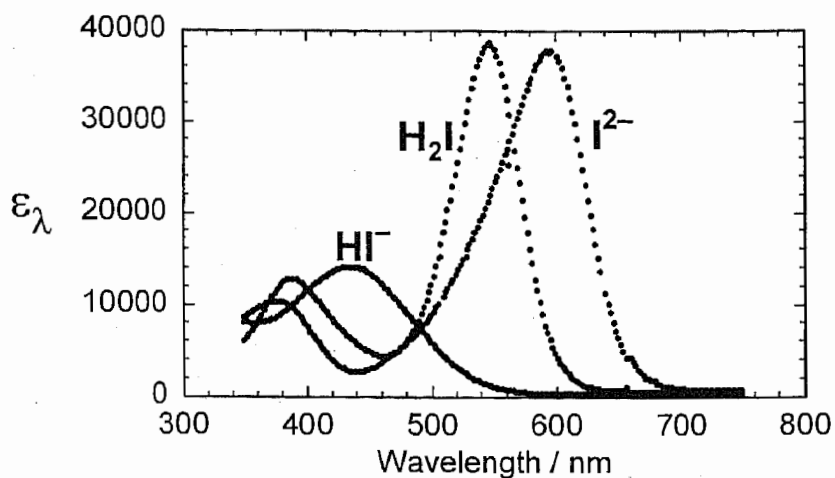


Figure 2. Extinction coefficients for the three forms of thymol blue indicator (the acid form H_2I is present in negligible amounts at seawater pH).

Figura 2. Coeficientes de extinción para las tres especies químicas del indicador azul de timol (la forma ácida H_2I está presente en cantidades insignificantes al pH del agua de mar).

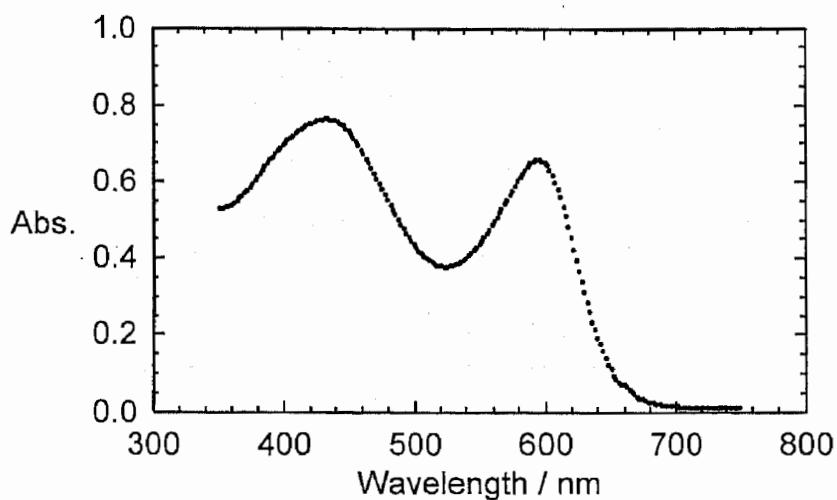


Figure 3. Spectrum for thymol blue in a solution of tris buffer in synthetic seawater at 25°C (pH = 8.1).

Figura 3. Espectro del azul de timol para una disolución de tampón tris en agua de mar sintética a 25°C (pH = 8.1).

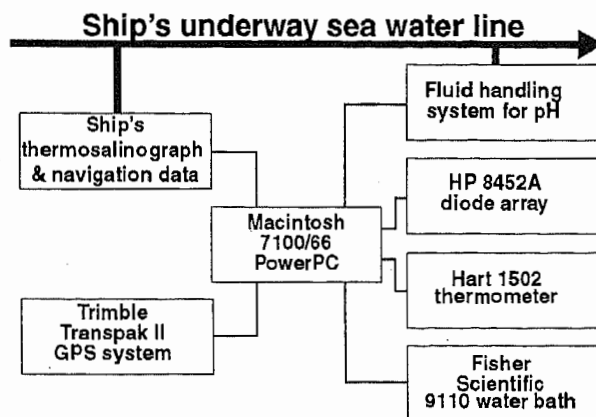


Figure 4. Block diagram of the system for underway measurement of the pH of surface seawater.

Figura 4. Diagrama en bloques del sistema para la medida en continuo y automatizada del pH del agua de mar superficial.

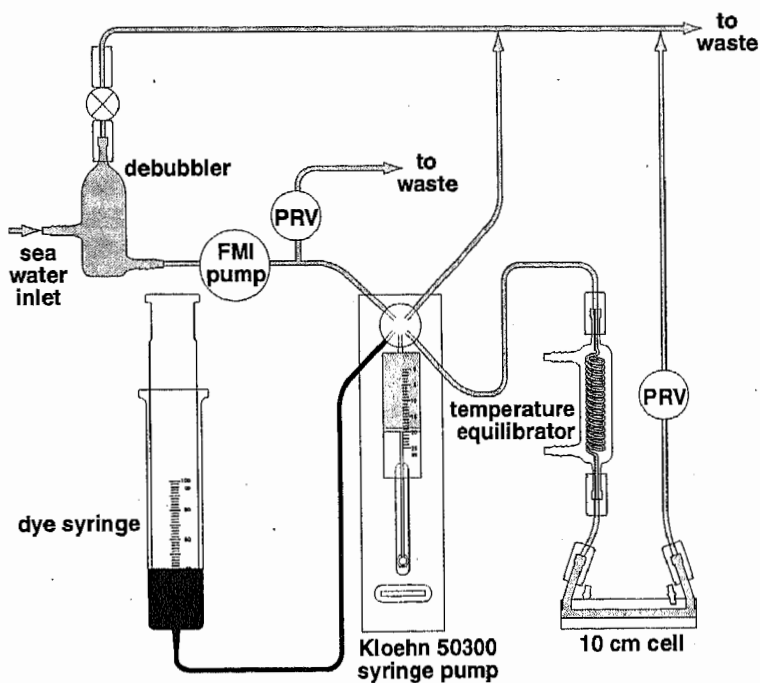


Figure 5. Schematic representation of the sampling process and the dye addition from the entry of seawater to the spectrophotometric cell while underway measurement of the spectrophotometric pH.

Figura 5. Representación esquemática del proceso de toma de muestra y la adición del indicador desde la entrada de agua de mar hasta la llegada a la celda espectrofotométrica mientras se determina el pH espectrofotométrico de manera continua.

Sample intake

The sample water is taken from the ship's underway seawater line. The sampling system should be able to sample uncontaminated outside water and should be designed to minimize the presence of particles that can affect the spectrophotometric measurement. The best way to do this is to tee off a line that is flowing continually at a rate of about 1 L min^{-1} . A visual flow indicator is present in this main seawater line, which goes from the apparatus to a drain. The tubing from this tee provides the seawater supply to the apparatus; it flows into the debubbler assembly and then to the FMI pump. All the connections to the drain and to the FMI pump act to pressurize the measurement system, thus eliminating the presence of bubbles in the spectrophotometric cell. All the drain connections should run to a drain in an unobstructed manner.

Fluid handling system

Fluid is pumped by the main FMI pump, which maintains a continual flow of seawater under pressure through the system, and a Kloehn 25-mL syringe pump, which is used to pump seawater through the spectrophotometer cell and to mix seawater with dye in the desired proportions. A second pump is used to pump deionized water in a closed loop with a cartridge of deionizing resin past a gland in the FMI pump so as to prevent any salt build-up in the barrel of the main FMI pump. Two glass 100-mL syringes are used to provide a reservoir for the dye solution.

A pressure relief valve is used as a back-pressure regulator, essentially eliminating bubbles in the spectrophotometer cell by keeping the fluid under pressure.

A condenser is used to thermally equilibrate the water on its way into the 10-cm water-

Toma de muestra

La muestra de agua proviene de la línea de toma de muestra en continuo del barco. El sistema de toma de muestra debería estar diseñado para obtener agua de mar no contaminada y para minimizar la presencia de partículas que puedan afectar la medida espectrofotométrica. La mejor manera de realizar esto es ajustar el flujo mediante el uso de una *T* que se realiza en continuo a una tasa de aproximadamente 1 L min^{-1} . Un indicador visual de flujo se localiza en la línea principal, el cual va desde el aparato a un desagüe. La línea que sale de esta *T* lleva el agua de mar al aparato; este agua fluye dentro del sistema de desburbujeo conexo y va a la bomba FMI. Todas las conexiones con el desagüe como aquellas con la bomba FMI actúan para presurizar el sistema de medida y así eliminar la presencia de burbujas en la celda del espectrofotómetro. Todas las conexiones con el desagüe deberían ser llevadas hacia él sin obstrucciones.

Sistema de fluido

El fluido es bombeado por la bomba FMI, manteniendo un flujo continuo de agua de mar bajo presión a través del sistema, y se utiliza una jeringuilla Kloehn de 25 mL para bombear agua de mar dentro de la celda del espectrofotómetro; además, ésta mezcla el agua de mar con el indicador coloreado en las proporciones deseadas. Una segunda bomba provee agua desionizada en un bucle cerrado que lleva asociado un cartucho con pasta de resina desionizada prensado en la bomba FMI para prevenir cualquier formación de sal en el cilindro de la bomba FMI principal. La presencia de dos jeringuillas de 100 mL es utilizada para guardar la disolución del indicador.

Se utiliza una válvula de alivio como regulador de la presión de fondo, esencialmente para eliminar la formación de burbujas en la celda del espectrofotómetro manteniendo el fluido bajo presión.

Se utiliza un condensador para equilibrar térmicamente el agua durante su camino hacia la

jacketed spectrophotometer cell mounted in the spectrophotometer sample compartment. A water bath is used to control the temperature of the spectrophotometer cell.

The pH spectrophotometer

For work of the highest sensitivity and precision, a double-beam spectrophotometer is desirable. However, a shipboard instrument for the determination of pH needs to be rugged and compact. In addition, it should acquire the information with the desired precision and accuracy in a rapid, reliable fashion. The photodiode array spectrophotometer is both rugged and compact, and has the added advantage of rapid acquisition of a broad wavelength region that allows one to average several spectra to improve the signal to noise ratio. In addition, the fixed optics provide precise wavelength registration, enabling the use of multiwavelength algorithms for obtaining the pH from the spectroscopic information.

The principal limitations to the photodiode array spectrophotometer, when compared to a research quality double-beam scanning instrument, are a limited wavelength resolution, high dark current and large read noise. However, the judicious choice of experimental parameters reduces these issues to an insignificant level. In this system, a Hewlett-Packard HP 8452A diode array spectrophotometer is used to measure the dye spectrum. The diodes in the detector each correspond to a wavelength range of about 2 nm. In our application, the instrument is set up to provide spectra over the wavelength range of 350 to 750 nm (201 diodes). This data is provided as an array of absorbance values. The absorbances corresponding to nominal wavelengths of 434, 490, 596 and 750 nm are selected from the array and used for subsequent calculations.

A thermometer is used to measure the temperature (to better than 0.05°C) of the water circulating through the water-jacket of the cell.

celda espectrofotométrica de 10 cm que presenta camisa termostatazada y que está encajada en el compartimento de muestra del espectrofotómetro. Se utiliza un criostato para controlar la temperatura en la celda del espectrofotómetro.

El espectrofotómetro de medida de pH

Para obtener la mayor sensibilidad y precisión es recomendable el uso de un espectrofotómetro de doble haz. Sin embargo, un instrumento que se desee utilizar a bordo de un barco para determinar el pH necesita ser robusto y compacto. Además, debería recabar la información con la precisión y exactitud deseada de una manera reproducible y fácil. Un espectrofotómetro con detector de diodo *array* es a la vez robusto y compacto, y tiene ventajas añadidas como rapidez en la adquisición de datos en una amplia región de longitud de onda, lo cual permite promediar diversos espectros para optimizar la relación señal-ruido. Además, una óptica fija ofrece un registro preciso de la longitud de onda, eliminando el uso de algoritmos que necesitan múltiples longitudes de onda para obtener el pH de la información espectroscópica.

Las limitaciones principales del espectrofotómetro de diodo *array* cuando se compara con uno de doble haz son una limitada resolución en la longitud de onda, una alta corriente oscura y un elevado ruido de lectura. Sin embargo, una elección correcta de los parámetros experimentales reduce estos problemas a niveles insignificantes. En el sistema aquí descrito, se utiliza un espectrofotómetro de diodo *array* Hewlett-Packard HP 8452A para medir el espectro del indicador. El intervalo de longitud de onda de los diodos en el detector es de aproximadamente 2 nm. En nuestra aplicación, el instrumento está programado para medir el espectro en el intervalo de 350 a 750 nm (201 diodos). Este dato es determinado como un *array* de valores de absorbancia. Las absorbancias correspondientes a las longitudes de onda nominales de 434, 490, 596 y 750 nm se seleccionan en el *array* y se usan para cálculos posteriores.

Para medir la temperatura del agua que circula a través de la celda termostatazada se utiliza

The thermometer probe is mounted on the lines for the fluid circulating from the water bath through the water-jacket of the cell. This temperature reading (corrected for any calibration error) is used as the set point for temperature control.

Control system

The system is controlled by a computer using appropriate interfaces to communicate with the various instruments of the system itself (fig. 4) and with the other instruments: the GPS, which provides time and position information; the SCS (shipboard computer system), which provides temperature and salinity data from the ship's thermosalinograph (located in the bow-bubble sea chest).

Solution of thymol blue

A concentrated 2-mM dye solution of thymol blue (sodium salt) is used, at known pH and adjusted to the range 8.0 ± 0.1 pH units (chosen to correspond to typical surface pH measurements from an oceanic profile). The glass dye syringes are filled with this solution using a small peristaltic pump.

Procedure

The system allows unattended, automated, spectrophotometric measurements of pH with a sensitivity of better than 0.0005 in pH units and in a period of approximately 6 minutes (0.1 h), in one of the two following modes: constant temperature or tracking sea surface temperature. At constant temperature, the pH of seawater is a sensitive indicator of the ratio of total alkalinity to total dissolved inorganic carbon in the water mass being measured. In sea surface temperature mode, the pH is inversely correlated with the sea surface $p(\text{CO}_2)$. Values for sea surface temperature and salinity are obtained from the SCS; time and position are obtained directly from the GPS incorporated into the

un termómetro (precisión mejor que 0.05°C). La sonda de temperatura se encuentra embebida en la línea por la que fluye el fluido desde el criostato a la camisa termostatzadora de la celda. Esta lectura de la temperatura (corregida respecto a cualquier error de calibración) se utiliza como punto de partida del control de temperatura.

Control del sistema

El sistema se controla mediante un ordenador que utiliza las conexiones apropiadas para comunicarse con los diversos instrumentos del sistema (fig. 4) y con los otros instrumentos ajenos a él: el GPS, que ofrece la información de tiempo y posición; el SCS (sistema de ordenador a bordo), que provee los datos de salinidad y temperatura medidos por el termosalinógrafo del barco.

Disolución del indicador (azul de timol)

Se utiliza una disolución concentrada (2 mM) de indicador de azul de timol (sal sódica) a un pH conocido y ajustado en el rango de 8.0 ± 0.1 unidades de pH (elegido como el valor típico de pH en la superficie del océano). La disolución se introduce en las jeringuillas de vidrio mediante el uso de una pequeña bomba peristáltica.

Procedimiento.

El sistema permite medidas espectrofotométricas de pH, desatendidas y automatizadas, con una sensibilidad mejor que 0.0005 en unidades de pH y en un periodo de ~6 minutos (0.1 h), en uno de los dos modos siguientes: temperatura constante o determinando la temperatura de la superficie del océano. A temperatura constante, el pH del agua de mar es un indicador sensible de la relación de la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto en la masa de agua de mar que se está midiendo. En modo de medida de la temperatura del agua superficial, el pH es inversamente proporcional a la $p(\text{CO}_2)$ del agua superficial. Los valores de temperatura y salinidad del agua superficial se obtienen del SCS; el tiempo y la posición

system. The accuracy of pH measurements obtained using this technique has been estimated to be about ± 0.002 .

Measurement quality indicators

The measured pH spectrum at each point should be clean and not jagged (a sign of bubbles in the cell). A(490) –the absorbance at the dye's isobestic point and therefore a measure of the amount of dye added to the samples– should be in the range of 0.3 to 0.4 and remain fairly constant. If the noise is significantly larger than this: (a) there may be bubbles in the syringe; (b) the dye syringe may be sticking (rotate the plunger in place to check that it moves freely).

Cell cleaning

It is best to clean the cell thoroughly once or twice a week. It can be done by filling the cell with about 25 mL of a 50% hydrochloric acid solution and leaving it in the cell for around 30 minutes. This can be done using the syringe pump. The cell and syringe pump should then be flushed with copious amounts of seawater to ensure that subsequent pH measurements are not contaminated. About 20 cycles of 20 mL of seawater seem to suffice. Any bubbles introduced should then be removed from the system and the pH measurement cycle restarted.

Calibration

The calibration of the pH measurements reported here is based on the data of Zhang and Byrne (1996), who reported the pK value for thymol blue, together with the necessary extinction coefficient ratios. In concordance with the recommendations of DelValls and Dickson (1998), 0.0047 units have been added to the pK to adjust

es proporcionado directamente por el GPS que está incorporado al sistema. La exactitud de la determinación del pH medido usando la técnica descrita ha sido estimada sobre ± 0.002 .

Control de calidad de la medida

El espectro de pH medido en cada punto debe ser claro y sin saltos (una señal de burbujas dentro de la celda). A(490) –la absorbancia del indicador en el punto isobéptico y por tanto una medida de la cantidad de indicador añadida a las muestras– debería estar en el rango de 0.3 a 0.4 y aproximadamente constante durante las diferentes medidas. Si el ruido fuese significativamente mayor que ésta: (a) podrían existir burbujas en la jeringuilla de mezcla; (b) la jeringuilla donde se almacena el indicador podría estar obturada (entonces rotar el émbolo y probar que se mueve libremente).

Limpieza de la celda

Es conveniente limpiar la celda vigorosamente una o dos veces a la semana. Esto se puede realizar llenando la celda con alrededor de 25 mL de una disolución al 50% de ácido clorhídrico, dejando ésta dentro de la celda por 30 minutos. Para realizar esto se puede utilizar la jeringuilla de mezcla. La celda y la jeringuilla de mezcla deben ser sometidas a flujos abundantes con agua de mar para asegurar que la siguiente medida de pH no va a ser contaminada. Aproximadamente 20 ciclos con 20 mL de agua de mar parecen ser suficientes. La presencia de cualquier burbuja introducida dentro del sistema debe ser eliminada y proceder a restaurar el ciclo de medida.

Calibración

La calibración utilizada para la determinación del pH espectrofotométrico mostrada aquí está basada en los datos de Zhang y Byrne (1996), quienes determinaron el valor del pK para el azul de timol, así como los cocientes de los coeficientes de extinción. Según las recomendaciones de DelValls y Dickson (1998), se deben añadir

for an error in the value of pH of the seawater-based tris buffer used by Zhang and Byrne to calibrate pK. Thus:

0.0047 unidades al pK para corregir el valor del pH en agua de mar basado en el tampón de tris utilizado por Zhang y Byrne para calibrar el pK. De esta forma:

$$\frac{\epsilon_1(\text{HI}^-)}{\epsilon_2(\text{HI}^-)} = -0.00132 + 1.6 \cdot 10^{-5}T \quad (6)$$

$$\frac{\epsilon_1(\text{I}^{2-})}{\epsilon_2(\text{HI}^-)} = 8.2125 - 0.036665T + 5.7416 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (7)$$

$$\frac{\epsilon_2(\text{I}^{2-})}{\epsilon_2(\text{HI}^-)} = 0.0233 + 0.0003917T \quad (8)$$

where wavelength 1 is 596 and wavelength 2 is 434 nm (435 in Zhang and Byrne, 1996).

donde la longitud de onda 1 es 596 y la 2 es 434 nm (435 en Zhang y Byrne, 1996).

$$pK = 25.54764 + 4.9304\frac{S}{T} - 7.11156\log T + 0.01812(35 - S) \quad (9)$$

The absorbance value at 490 nm (approximately the isobestic wavelength) is a measure of how much dye was added to the sample. In principle, it could also be used to correct the pH values for the effect of adding the indicator; however, this effect is small and we have ignored it here.

El valor de absorbancia a 490 nm (aproximadamente la longitud de onda correspondiente al punto isobéptico) es una medida de la cantidad de indicador que ha sido añadida a la muestra. En principio, esto podría también utilizarse para corregir los valores de pH debidos a la adición del indicador; este efecto es, sin embargo, pequeño y se ha ignorado aquí.

Calculation and expression of results

Cálculo y expresión de los resultados

Correction for measured absorbances

Corrección de las absorbancias medidas

A background measurement (seawater without dye) is used as the reference spectrum to calculate the corresponding absorbances measured for the system that contains the dye. In addition, the absorbance measured at a non-absorbing wavelength (750 nm) is used to monitor and correct for any baseline shift. The difference between the baseline absorbance (seawater only) and the absorbance of the sample + dye at 750 nm should not be greater than ± 0.001 .

El espectro de referencia, la determinación del nivel de base (agua de mar sin indicador), se utiliza para calcular las absorbancias correspondientes a cada medida para el sistema que contiene el indicador. Además, la absorbancia medida a una longitud de onda donde no se produce absorción (750 nm) se utiliza como control y corrección para cualquier pendiente de la línea base. La diferencia entre la absorbancia de la línea base (sólo agua de mar) y la absorbancia de la muestra + indicador a 750 nm no debe ser mayor que ± 0.001 .

For the system described, the value for the absorbance ratio A_1/A_2 , which describes the extent of protonation of the dye, is calculated using the expression:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{A_{596} - A_{750}}{A_{434} - A_{750}} \quad (10)$$

Calculation of the pH

It is computed by combining equations 3 and 5:

$$pm^*(H^+) = pK^*(HI) + \log \left(\frac{\left(\frac{A_1}{A_2} \right) - \frac{\epsilon_1(HI^-)}{\epsilon_2(HI^-)}}{\frac{\epsilon_1(I^{2-})}{\epsilon_2(HI^-)} - \left(\left(\frac{A_1}{A_2} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon_2(I^{2-})}{\epsilon_2(HI^-)} \right) \right)} \right) \quad (11)$$

Note that $pK^*(HI) = pK_2$ for the dye equilibrium. The terms ϵ are calculated for the appropriate temperature and salinity (equations 6 to 9).

RESULTS AND DISCUSSION

The California Current upwelling area was sampled continuously using the zigzag pattern shown in figure 6. The sampling time is also shown in the figure. During each transect, 12 hours of continuous pH, salinity and temperature data were collected. Chlorophyll *a* was discretely measured and also recorded for comparisons.

The results obtained for one of the transects (transect 4, 10 July 1996) are shown in figure 7. Typical horizontal profiles of surface pH, temperature, salinity and chlorophyll *a* are shown. During the whole cruise, values of pH ranged from 7.6 at the coast (near the center of the upwelling) to 8.3 at the western boundary of the study area (close to the oceanic environment), and were more uniform away from the influence of upwelling. The pH, temperature and chlorophyll *a* measurements were all approximately in phase, as was to be expected: cooler temperatures are indicative of the upwelling of deeper water with a

En el sistema descrito, el valor del cociente de las absorbancias A_1/A_2 describe la extensión de la protonación del indicador y es calculado utilizando la expresión:

Cálculo del pH

Se determina por combinación de las ecuaciones 3 a 5:

Obsérvese que $pK^*(HI) = pK_2$ para el equilibrio del indicador. Los términos ϵ se calculan para la temperatura y la salinidad apropiada (ecuaciones 6 a 9).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El afloramiento del área de la Corriente de California se ha muestreado continuamente usando un diseño en zigzag como se representa en la figura 6. También se muestra en la figura la fecha de cada transecto. Durante cada transecto, se determinó de forma continua y automatizada el pH, la salinidad y la temperatura. La determinación discreta de la clorofila *a* fue utilizada para comparaciones.

En la figura 7 se presentan los resultados obtenidos para uno de los transectos (transecto 4, 10 de julio de 1996). Se muestran los perfiles típicos horizontales de valores de pH, temperatura, salinidad y clorofila *a* en la superficie. Durante toda la campaña, los valores del pH se encontraron entre 7.6 en la costa (cerca del centro del afloramiento) y 8.3 en la frontera oeste de la zona de estudio (cerca del ambiente oceánico), y fueron más uniformes a medida que nos alejábamos de la influencia del afloramiento. Las determinaciones

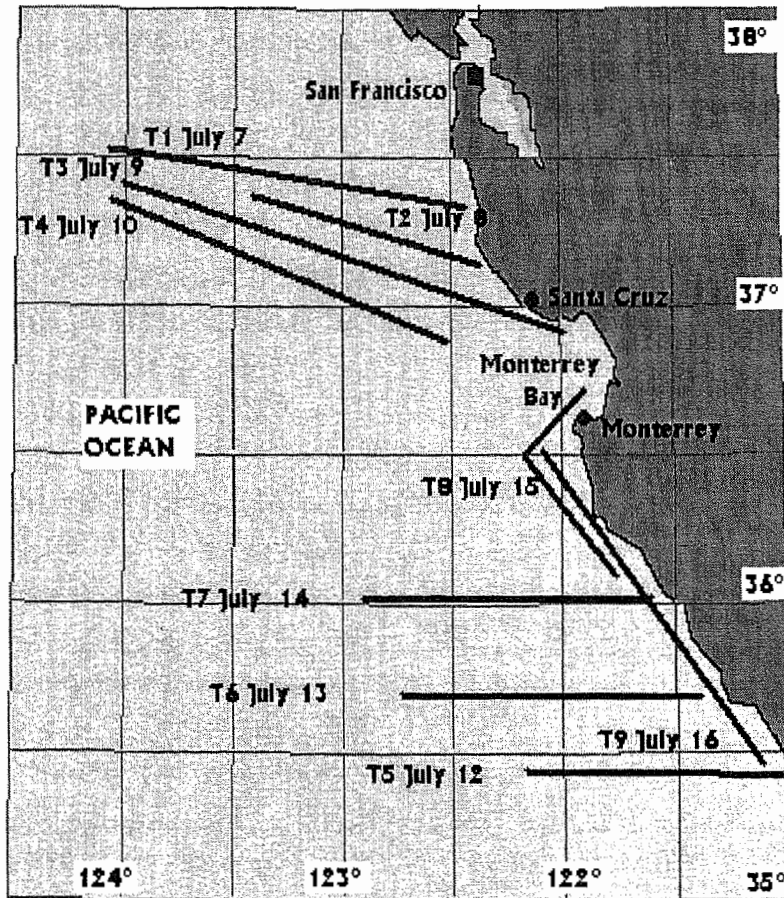


Figure 6. Map of the sampling area selected across the California Current for underway spectrophotometric pH measurements.

Figura 6. Mapa del área de muestreo durante la campaña oceanográfica seleccionada a través de la Corriente de California para medir en continuo el pH espectrofotométrico.

lower total alkalinity/total inorganic carbon ratio (i.e., pH); also, the photosynthetic activity associated with high chlorophyll *a* concentrations results in an increase of the pH due to the removal of CO₂.

The observed temperature variation alone cannot explain the observed pH pattern. The

de pH, temperatura y clorofila *a* se encontraron, como era de esperar, todas aproximadamente en fase: las temperaturas más frías son indicativas del afloramiento del agua más profunda, con una menor relación alcalinidad total/carbono inorgánico total (esto es, pH); además, la actividad fotosintética asociada con las concentraciones

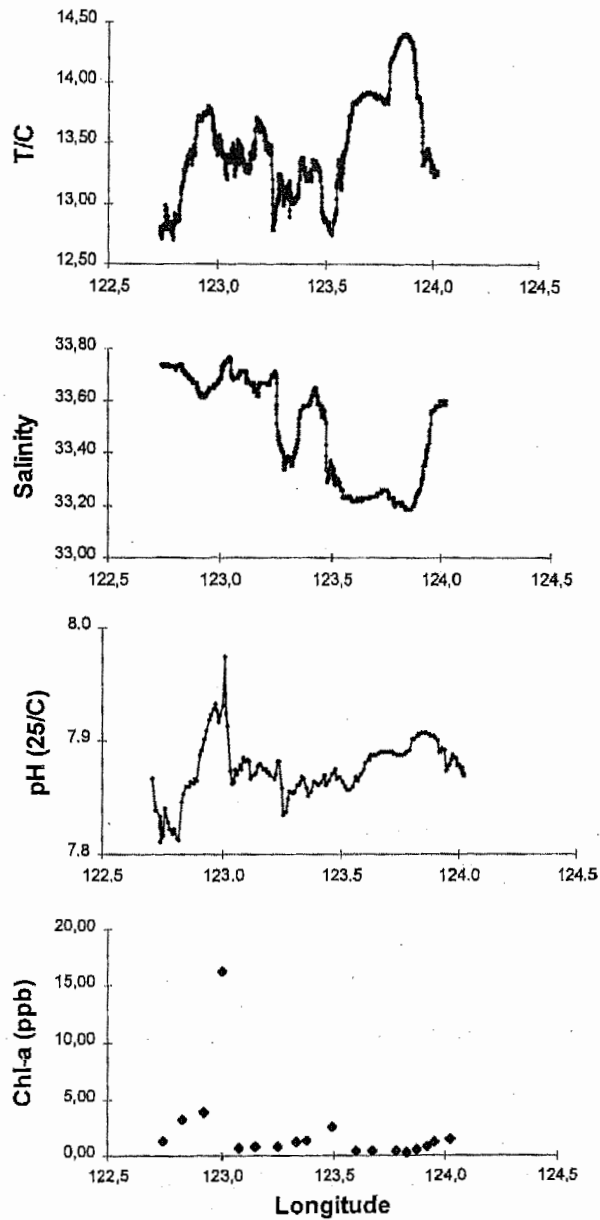


Figure 7. Distribution of sea surface properties for transect 4 (10 July 1996) while underway sampling in the California Current upwelling: temperature ($^{\circ}\text{C}$), salinity, pH (mol/kg-soln) and chlorophyll *a* (ppb).

Figura 7. Distribución de las propiedades de la superficie del océano medidas a lo largo del transecto 4 (10 de julio de 1996) mientras se muestreaba de forma continua en el afloramiento de la Corriente de California: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), salinidad, pH (mol/kg-soln) y clorofila *a* (ppb), esta última de forma discreta.

temperature structure follows the expected cross-shelf pattern associated with coastal upwelling dynamics. A secondary mechanism that contributes to the temperature structure is the increased absorption of solar radiation by the abundant biomass in the water. High pH values were well correlated with the chlorophyll *a* measurements.

Although the pattern of the graphics representing chlorophyll *a* and pH looks similar in figure 7, large-scale correlation does not exist between chlorophyll *a* and pH or temperature. Chlorophyll *a* concentrations, as measured by *in vivo* fluorescence, averaged 2–4 $\mu\text{g L}^{-1}$, with a maximum of 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ when the pH was maximum too. The same parameters were closely correlated on fine spatial scales, although temperature and pH were inversely correlated in large scales. Discussions of the actual relationship between pH, temperature, salinity, chlorophyll *a* and nutrients in surface waters measured with flow-through systems in the area have been presented and reviewed by Fuhrmann and Zirino (1988).

Figure 8 shows the precision of the spectrophotometric pH measurements by expanding the scale for a subset of the transect data. The mean of the pH measurements shown is 7.890 ± 0.0005 pH units. This is better precision than that from electrometric measurements obtained in the same area by Fuhrmann and Zirino (1988) and very close to the values (± 0.0004) determined by Clayton and Byrne (1993). In regard to the accuracy, it was determined by the calibration of the buffer used to calibrate the dye. This accuracy, corrected and improved by DelValls and Dickson (1998), is ± 0.002 .

The data given here show that pH can be measured in underway conditions with a precision and accuracy good enough to be compared with the other thermodynamic parameters that characterize the carbon dioxide in the ocean: total dissolved inorganic carbon ($1 \mu\text{mol kg}^{-1}$), total alkalinity ($1 \mu\text{mol kg}^{-1}$) and fugacity of the CO_2 gas in equilibrium with a sample of seawater

mayores de clorofila *a* determina una subida del pH debido a la eliminación del CO_2 .

Por sí sola, la variación de la temperatura observada no puede explicar el comportamiento del pH observado. La estructura de la temperatura sigue la forma esperada asociada con el dinamismo del afloramiento costero. Un segundo mecanismo que contribuye a la estructura de los datos de temperatura es el aumento de la absorción de la radiación solar por la biomasa abundante en el agua. Los valores altos de pH presentaron una alta correlación con las determinaciones de clorofila *a*.

Aunque la forma de las gráficas que representan la clorofila *a* y el pH parecen similares en la figura 7, una correlación a larga escala no es patente entre clorofila *a* y pH o temperatura. Las concentraciones de clorofila *a*, determinadas como fluorescencia *in vivo* presentaban un valor promedio de 2–4 $\mu\text{g L}^{-1}$, con un máximo de 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ cuando el valor de pH fue también máximo. Los mismos parámetros estuvieron en estrecha correlación en escalas espaciales más finas, aunque la temperatura y el pH están inversamente correlacionados cuando se utilizan escalas más altas. La discusión entre las relaciones existentes entre los valores en superficie del pH, temperatura, salinidad, clorofila *a* y nutrientes medidos utilizando sistemas de flujo continuo en esta área han sido revisadas con anterioridad por Fuhrmann y Zirino (1988).

En la figura 8 se muestra la precisión de las determinaciones espectrofotométricas de pH al expandir la escala para una subserie de datos de un transecto. La media de las determinaciones de pH mostrada es de 7.890 ± 0.0005 unidades. Esta precisión es mejor que aquella obtenida utilizando determinaciones potenciométricas medidas en el mismo área por Fuhrmann y Zirino (1988) y muy cercanas a los valores (± 0.0004) determinados por Clayton y Byrne (1993). En cuanto a la exactitud, ésta se determinó mediante la calibración del tampón utilizado para calibrar el indicador. Esta exactitud, corregida y mejorada por DelValls y Dickson (1998), es ± 0.002 .

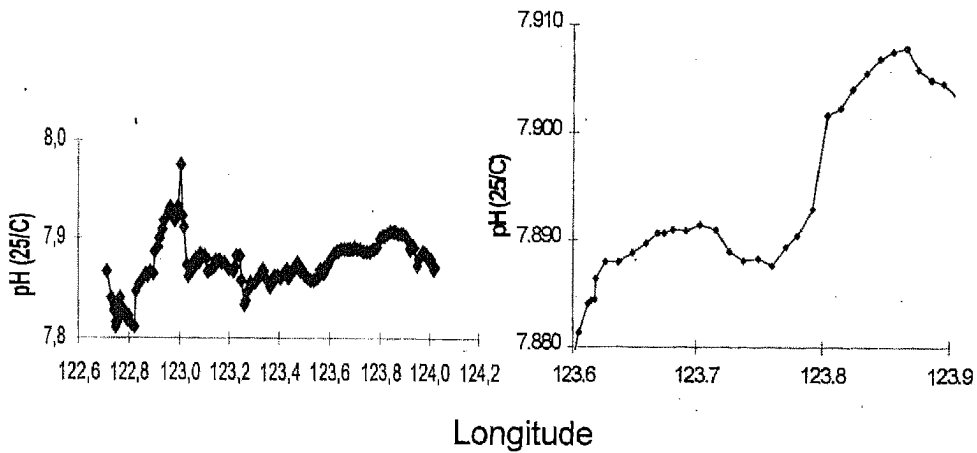


Figure 8. Sample of surface pH data obtained while underway sampling (transect 4, 10 July 1996) in the California Current upwelling. Note the high sensitivity of this analysis.

Figura 8. Datos de pH correspondientes a una muestra superficial durante el muestreo en continuo (transecto 4, 10 de julio de 1996) en el afloramiento de la Corriente de California. Es de notar la alta sensibilidad de este análisis.

(1 μatm). Limitations in funding and shipboard laboratory space will sometimes preclude running all four independent analyses; in the light of recent analytical advances, the utility of pH measurements in particular should be re-assessed. The results from this upwelling cruise confirm (as was pointed out by Clayton *et al.*, 1995) that reliable measurements of pH can now be obtained using spectrophotometric methods. Such measurements, if used in conjunction with coulometric measurements of total dissolved inorganic carbon, could provide a high quality characterization of the carbon dioxide system in the ocean.

Also, the high precision and excellent spatial resolution achieved by this system allows for the correlation of pH with other oceanic variables, such as temperature, salinity and chlorophyll *a*. These correlations, in turn, should allow the assessment of interrelationships between chemical and biological parameters within the oceans (fig. 1) and, in particular, when considering small and mesoscale biological processes together with

Los datos obtenidos en este estudio muestran que el pH puede ser medido en condiciones de campaña oceanográfica en continuo y de forma automatizada con una precisión y exactitud suficientemente buena para ser comparada con el resto de los parámetros termodinámicos que describen el sistema del dióxido de carbono en el océano: carbono inorgánico total (1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$), alcalinidad total (1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y fugacidad del CO_2 gas en equilibrio con una muestra de agua de mar (1 μatm). Las limitaciones de fondos monetarios que se encuentran en el diseño de campañas oceanográficas, así como el limitado espacio en el laboratorio del buque oceanográfico imposibilitan la determinación simultánea e independiente de los mencionados cuatro parámetros; basados en los avances analíticos más recientes, la utilidad de la determinación del pH, en particular las medidas espectrofotométricas de pH, debería de volver a tomarse en cuenta. Los resultados obtenidos durante esta campaña oceanográfica en un sistema de afloramiento confirman (como fue propuesto

an investigation of carbon dioxide exchange across the air-sea interface. However, additional information, such as the concentration of nutrients, total inorganic carbon and partial pressure of carbon dioxide, would be needed to provide a detailed model of coastal upwelling that allowed one to quantify the three characteristic processes of these areas: carbon dioxide exchange across the air-sea interface, biological activity and the mixing of different water masses.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by a post-doctoral fellowship from the Ministerio de Educación y Ciencia and partially by grant MAR97-1028 from the Comisión Interministerial de Ciencias y Tecnología in Spain. I would particularly like to thank Andrew Dickson, of the Scripps Institution of Oceanography, for his hospitality and for the use of the underway pH system described here; its development was supported by the US National Oceanic and Atmospheric Administration. Thanks must go to the captain and crew of the R/V *Point Sur* for assistance at sea. I also wish to thank Ken Bruland for his invitation to participate on the cruise supported by the National Science Foundation (NSF/OCE-9416606), as well as Justine Afghan, Alison Gee and George Anderson for all the help provided during this work. Finally, special thanks to my friend and partner John Roitz for his help during my many visits to Santa Cruz.

REFERENCES

- Clayton, T.D. and Byrne, R.H. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of *m*-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Res.*, 40: 2315-2329.
- Clayton, T.D., Byrne, R.H., Breland, J.A., Feely, R.A., Millero, F.J., Campbell, D.M., Murphy, P.P. and Lamb, M.F. (1995). The role of pH measurements in modern oceanic CO₂ system characterizations: precision and thermodynamic consistency. *Deep Sea Res.* II, 42: 411-429.
- anteriormente por Clayton *et al.*, 1995) que se pueden realizar determinaciones factibles de pH utilizando métodos espectrofotométricos. Estas determinaciones, si se utilizan conjuntamente con medidas coulombimétricas de carbono inorgánico total, podrían ofrecer una caracterización de alta calidad del sistema del dióxido de carbono en el océano.
- Además, la alta precisión y la excelente resolución espacial que ha demostrado el sistema aquí descrito permite la correlación del pH con otras variables oceánicas, como la temperatura, la salinidad y la clorofila *a*. Estas correlaciones deberían permitir la interpretación de las relaciones entre parámetros biológicos y químicos en los océanos (fig. 1) y, en particular, cuando se consideran procesos biológicos que ocurren en escalas pequeñas así como en mesoescalas conjuntamente envueltos en el entendimiento de los intercambios de dióxido de carbono a través de la interfase agua-atmósfera. Sin embargo, se necesita información adicional, como las concentraciones de nutrientes, carbono inorgánico total y la presión parcial de dióxido de carbono, para proponer un modelo detallado del afloramiento costero que permitiría la cuantificación de los tres procesos característicos de estas zonas: intercambio de dióxido de carbono a través de la interfase agua-atmósfera, actividad biológica y la mezcla de los diferentes cuerpos de agua.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo estuvo financiado por una beca postdoctoral del Ministerio de Educación y Ciencia, así como, aunque parcialmente, por el proyecto de referencia MAR97-1028 de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología en España. Agradezco particularmente a Andrew Dickson, del Scripps Institution of Oceanography, su amistad, hospitalidad y el uso del sistema continuo-automatizado descrito en este trabajo. El desarrollo de este sistema estuvo financiado por la US National Oceanic and Atmospheric Administration. Las gracias también deben repartirse entre el capitán y la tripulación del B/O *Point Sur* por

- DelValls, T.A. and Dickson, A.G. (1998). The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3propanediol ("tris") in synthetic sea water. *Deep Sea Res. I*, 45: 1541-1554.
- Forja, J.M., Ortega, T., DelValls, T.A. y Gómez-Parra, A. (1998). Influencia de la actividad antropogénica sobre los flujos bentónicos de carbono inorgánico en la Península Ibérica. En: *Proc. IX Seminario de Química Marina*, 16-19 abril 1998, Aveiro, Portugal.
- Fuhrmann, R. and Zirino, A. (1988). High-resolution determination of the pH of seawater with a flow-through system. *Deep Sea Res.*, 35: 197-208.
- Zhang, H. and Byrne, R.H. (1996). Spectrophotometric pH measurements of surface at *in situ* conditions: absorbance and protonation behavior of thymol blue. *Mar. Chem.*, 52: 17-25.
- su compañía y asistencia durante la campaña oceanográfica. Además, quiero agradecer a Ken Bruland de la Universidad de California, Santa Cruz, su invitación a participar en la campaña subvencionada por el National Science Foundation (NSF/OCE-9416606) y, por supuesto, un agradecimiento especial para Justine Afghan (la brujita), Alison Gee y George Anderson (mi querido amigo George) por toda la ayuda que me ofrecieron durante este trabajo. Al final pero no menos importante, una mención de agradecimiento para mi querido amigo y compañero de "caza" John Roitz, por toda la ayuda que me brindó durante mis múltiples estancias en la bonita ciudad de Santa Cruz.

Traducido al español por el autor.
