

Informe final publicable de proyecto

Distribución de la materia orgánica disuelta y su importancia en las emisiones de los gases invernadero, CO₂, CH₄ y N₂O, en lagunas costeras del Uruguay

Código de proyecto ANII: FCE_3_2022_1_172208

Fecha de cierre de proyecto: 01/03/2025

AMARAL ACOSTA, Valentina (Responsable Técnico - Científico)

RODRÍGUEZ GALLEGO, Lorena Rita (Investigador)

FÉOLA FARÍAS, Florencia Gabriela (Investigador)

FORJA PAJARES, Jesús (Investigador)

GONZÁLEZ ORIBE, Maria Clara (Investigador)

LESCANO FIORENZA, Maria Carolina (Investigador)

ORTEGA DÍAZ, Teodora (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. CENTRO UNIVERSITARIO REGIONAL ESTE (Institución Proponente) \\\

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. CENTRO UNIVERSITARIO REGIONAL ESTE

Resumen del proyecto

La materia orgánica disuelta (DOM) es uno de los mayores reservorios de carbono reducido en la Tierra, con un rol clave en los procesos biogeoquímicos de los sistemas acuáticos. En estuarios y lagunas costeras, su origen es diverso, incluyendo aportes terrestres, marinos, antropogénicos y autóctonos. La degradación de la DOM puede dar lugar a la emisión de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y el óxido nitroso (N_2O), los cuales influyen directamente en el balance radiativo del planeta. Este estudio tuvo como objetivo caracterizar la DOM a nivel elemental, óptico y molecular y cuantificar las emisiones de CO_2 , CH_4 y N_2O a la atmósfera de las lagunas costeras de Uruguay (José Ignacio, Garzón, Rocha y Castillos).

Los resultados muestran que las lagunas funcionan como fuentes netas de CH_4 y N_2O , con una marcada estacionalidad: mayores emisiones en verano y otoño, vinculadas a temperaturas elevadas y disponibilidad de materia orgánica. Las concentraciones de CH_4 , aunque moderadas en comparación con sistemas eutrofizados, se explican principalmente por procesos de metanogénesis en sedimentos anóxicos. En cuanto al N_2O , se observó un comportamiento dinámico, con las lagunas actuando como fuentes durante épocas cálidas y como sumideros en invierno. La composición de la DOM y su degradación emergen como factores clave en la producción de estos gases, en interacción con variables ambientales como la temperatura, la salinidad y la estacionalidad. Los estudios moleculares revelan una amplia heterogeneidad de la DOM presente en las lagunas y permite profundizar en su origen y asociación a diversas fuentes.

Este trabajo representa la primera evaluación integrada de gases invernaderos y DOM en estas lagunas, estableciendo una línea base crítica para su inclusión en inventarios nacionales y el diseño de estrategias de monitoreo. Los hallazgos destacan la necesidad de incorporar el estudio de la DOM y los gases invernadero en los programas de gestión ambiental, dada la vulnerabilidad de estos sistemas al cambio climático y su potencial influencia en el ciclo global del carbono y nitrógeno.

Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias de la Tierra y relacionadas con el Medio Ambiente / Geociencias multidisciplinaria / Biogeoquímica marina

Palabras clave: materia orgánica disuelta / gases invernadero / lagunas costeras /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

Las zonas costeras son la conexión entre los continentes, el océano y la atmósfera, y suponen sólo el 7% de la superficie oceánica (Gattuso et al., 1998). Debido a su alta productividad, son particularmente relevantes para el ciclo global del carbono, contribuyendo desproporcionadamente al mismo en relación a su tamaño y uniendo las fases terrestres y marinas de los ciclos biogeoquímicos (Schlesinger, 1997). Los estuarios son sistemas muy dinámicos caracterizados por fuertes gradientes fisicoquímicos en donde reciben grandes cantidades de materia orgánica desde los ríos y las zonas laterales como marismas y humedales (Gattuso et al., 1998, Bauer and Bianchi, 2011). Esto proporciona condiciones óptimas para la producción de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y el óxido nitroso (N_2O), que juegan un papel fundamental regulando el clima del planeta (Mackenzie, 1999). El CO_2 es el que presenta mayor interés debido a que tiene una mayor concentración en la atmósfera. Sin embargo, la capacidad radiactiva del CH_4 y N_2O es 25 y 298 veces más elevada que la del CO_2 (IPCC, 2013). Las concentraciones de estos gases en la atmósfera en el año 2021 fueron de 413 ppm para el CO_2 , 1889 ppb para el CH_4 y 333 ppb para el N_2O , excediendo estos valores a los que existían en la época preindustrial en un 149%, 262% y 123%, respectivamente (OMM, 2021). Este aumento ha tenido como consecuencia un efecto de calentamiento sobre la superficie terrestre que afecta la calidad de los recursos hídricos, modificando las áreas de distribución de muchas especies y cambiando, entre otros, los rendimientos de la pesca, y perjudicando en general el estado de los servicios ecosistémicos (IPCC, 2013).

La mayoría de las emisiones de CO₂ globales a la atmósfera se dan en latitudes tropicales y subtropicales, debido a las elevadas temperaturas que hacen que sus aguas estén sobresaturadas de carbono (Raymond et al., 2013). Las zonas costeras suponen entre el 35% y 60% de las emisiones oceánicas totales de N₂ (Bange et al., 1996; Tian et al., 2020), y 75% de las del CH₄ (Bange et al., 1996; Saunois et al., 2020). Sin embargo, estos datos están basados principalmente en sistemas del hemisferio Norte, siendo más escasos en el hemisferio Sur (Saunois et al., 2020; Tian et al., 2020).

En los estuarios, los principales procesos que controlan la distribución de pCO₂ son la producción y degradación de la materia orgánica y el transporte lateral desde marismas y humedales (Borges and Abril, 2011; Sierra et al., 2020). El CH₄ se produce principalmente a través de la metanogénesis durante la etapa final de degradación de la materia orgánica en los sedimentos anóxicos y se consume en condiciones óxicas (Reeburgh, 2003). Además, se ha observado producción aeróbica de CH₄ a través de la degradación bacteriana de la materia orgánica disuelta (DOM) (Repeta et al., 2016). Por otro lado, el N₂O se produce principalmente durante la oxidación microbiana de amonio a nitrato (nitrificación autótrofa) y la reducción microbiana anaeróbica de nitrato a N₂ disuelto (desnitrificación heterótrofa) (Bange et al., 1996). Las condiciones de eutrofización por el exceso de nutrientes como los nitratos, que aumentan debido a los vertidos urbanos e industriales y al uso de fertilizantes, dan lugar a una mayor formación de N₂O (Jassal et al., 2011) y de CH₄ (Saunois et al., 2020).

Si bien en las últimas décadas la distribución de la DOM y de los gases invernadero en los estuarios ha recibido una atención considerable, poco se sabe sobre los vínculos que hay entre ellos. En un trabajo reciente en un estuario subtropical somero localizado en el Golfo de Cádiz (España) se observó que las características de la DOM estarían influenciando diferencialmente en la concentración del CO₂, CH₄ y N₂O en la columna de agua (Amaral et al., 2021a). De esta forma, cambios en el uso de la tierra, en los patrones de precipitación y/o suministro de agua dulce y estratificación que alteren la composición de la DOM (Canuel et al., 2012), podrán tener una consecuencia en la concentración de CO₂, N₂O y CH₄ y potencial emisión a la atmósfera. Por tanto, dilucidar las conexiones entre la dinámica de los gases CO₂, CH₄ y N₂O y la composición de DOM podría proporcionar información valiosa sobre el papel y la respuesta de los estuarios al cambio global.

Las propiedades ópticas de la DOM, absorbancia y fluorescencia, han sido ampliamente usadas para evaluar su origen (terrestre, microbiana, antropogénica) y reactividad en una variedad de sistemas acuáticos (ej. ver ref en Coble et al., 2014; Amaral et al., 2016, 2020a, 2020b, 2021). La DOM cromofórica o coloreada (CDOM), definida en base a la absorción en el rango de luz UV-visible, deriva principalmente de los aportes terrestres, pero también puede derivar de la producción biológica in situ, degradación bacteriana y aportes antropogénicos desde la cuenca (agricultura, urbanización) (Bauer and Bianchi, 2011). La fotodegradación es el principal sumidero de CDOM que además puede conducir a la producción de CO₂ y CH₄ (Moran and Zepp, 1997; Li et al., 2020). La FDOM puede representar hasta el ~ 70% del total de DOM en los estuarios (Coble, 2007), en donde además una amplia gama de moléculas no fluorescentes siguen su mismo patrón (Stubbins et al., 2014). Es una técnica rápida, precisa y accesible por lo que permite estudios temporales y espaciales donde es necesario analizar un gran número de muestras. Mediante el uso de técnicas de análisis estadístico multivariado (parallel factor analysis, PARAFAC, (Stedmon and Bro, 2008) es posible descomponer la señal de fluorescencia en sus componentes o fluoróforos principales (Murphy et al., 2013). Sin embargo, se ha observado que el uso combinado con técnicas de alta resolución como la pirolisis con cromatografía de gases y espectrometría de masas (Py-GC/MS) mejora la interpretación de los resultados de fluorescencia (Kaal, 2019, Amaral et al., 2020b). La Py-GC/MS permite identificar una serie de productos de interés que reflejan la fracción macromolecular de la DOM (e.g. carbohidratos, polifenoles, compuestos nitrogenados, hidrocarburos aromáticos, compuestos metilados) lo que permite profundizar en el origen de la DOM.

En la costa atlántica del Uruguay se encuentran un sistema de lagunas costeras someras (< 2 m) de agua salobre que se conectan con el océano a través de una barra de arena que se abre periódicamente. A pesar de su importancia ecológica y ser sitios/zonas de prioridad nacional e internacional para la conservación, existen indicios de que se encuentran en un proceso de eutrofización cultural (Informe DINAMA et al., 2020). Posiblemente relacionado con las actividades que se realizan en sus cuencas, en donde se ha observado un aumento de la agricultura y de los aportes urbanos en los últimos años, sumado a la apertura artificial de sus barras que pueda

estar favoreciendo la acumulación de nutrientes y materia orgánica en el cuerpo de agua (Rodríguez-Gallego et al., 2017, Informe DINAMA et al., 2020). En ese sentido, es esperable que en estas lagunas las características de la DOM, asociada a los distintos usos de suelo en sus cuencas y ciclo hidrológico, influyan en el comportamiento de los gases invernadero. Desde el 2017 estas lagunas están siendo monitoreadas en el marco de un acuerdo de cooperación MVOTMA-DINAMA, OSE, Intendencia Departamental de Rocha y el MGAP– DINARA, que tiene como objetivo “aportar al conocimiento del estado ambiental de las cuencas de las lagunas costeras del Uruguay, buscando identificar las zonas de mayor presión antropogénica que inciden en la calidad ambiental”. Sin embargo, no se cuenta con información sobre el origen y las características de la DOM ni la dinámica de los gases CO₂, CH₄ y N₂O.

En este contexto, este proyecto propone estudiar las características químicas y moleculares de la DOM y la dinámica de los gases invernadero CO₂, CH₄ y N₂O en tres lagunas de la costa atlántica: Laguna de Rocha, José Ignacio y Garzón, determinando sus fuentes y los principales factores físicos y biogeoquímicos implicados en su distribución (espacial y temporal). Para ello, se usarán las propiedades ópticas de la DOM en combinación con técnicas de análisis multivariado (Murphy et al., 2013), y moleculares de alta resolución (Kaal, 2019). La concentración de los gases invernadero se determinará mediante cromatografía de gases (CH₄, N₂O) o empelando la alcalinidad total y pH (CO₂). Se estimarán los flujos de estos gases a la atmósfera con el fin de determinar en qué condiciones estas lagunas estarían actuando como fuentes o sumideros. Se pretende determinar si existe una relación entre la composición de la DOM y la dinámica de estos gases, vinculándolo con los usos de suelo predominantes en estas lagunas (agricultura, urbanización, forestación) y al ciclo hidrológico de las mismas. Se espera que los resultados de este proyecto contribuyan a entender el comportamiento de los gases CO₂, CH₄ y N₂O y su relación con la composición de la DOM, tanto a nivel local como global, contribuyendo así a una adecuada gestión de estos sistemas. En respuesta a la falta de conocimiento que existe sobre la dinámica de la DOM y los gases invernadero en los sistemas costeros del Uruguay, el objetivo general de este trabajo consiste en estudiar las características y distribución de la DOM y de los gases CO₂, CH₄ y N₂O en tres lagunas costeras del país, con particular énfasis en la importancia de la composición de la DOM en el comportamiento de dichas lagunas como fuentes o sumideros de gases invernadero.

Objetivos específicos

Definir los objetivos específicos del proyecto. Identificar los resultados esperados del proyecto, asociados a los objetivos del mismo y el mecanismo de verificación para su cumplimiento.

1. Determinar las características químicas y moleculares de la DOM en la columna de agua y estudiar la variabilidad espacial y temporal con el fin de determinar los procesos físicos y biogeoquímicos que controlan su distribución.
2. Cuantificar la concentración de CO₂, CH₄ y N₂O en la columna de agua y estudiar su variabilidad espacial y temporal con el fin de determinar los procesos físicos y biogeoquímicos que controlan su distribución.
3. Establecer los flujos agua-atmósfera de los gases CO₂, CH₄ y N₂O y estimar si la laguna se comporta como fuente o sumidero de dichos gases a la atmósfera.
4. Determinar la relación que existe entre la composición de la DOM proveniente de diversas fuentes con la concentración y flujos atmosféricos de los gases CO₂, CH₄ y N₂O.

Metodología/Diseño del estudio

Área de Estudio

Este proyecto se desarrollará en tres lagunas costeras someras de la costa atlántica del Uruguay, de este a oeste son: Rocha (72 km²), Garzón (13 km²) y José Ignacio (18 km²). La laguna de Rocha y José Ignacio tienen un régimen de barra abierta durante más de la mitad del año, mientras que la Laguna Garzón se caracteriza por tener una baja frecuencia de períodos con barra abierta cercano al 33% anual (Informe DINAMA et al., 2020). La influencia marina genera un gradiente salino que disminuye desde la zona sur hacia la zona norte dentro de las lagunas, mientras que los nutrientes siguen un patrón inverso (Rodríguez-Gallego et al., 2017). Estas lagunas se clasifican como

mesotróficas, sin embargo, se ha sugerido que se encuentran en la fase inicial de eutrofización cultural (Rodríguez-Gallego et al., 2017, Informe DINAMA et al., 2020). El ecosistema más extendido en la cuenca de estas lagunas son los pastizales, seguido por bosques naturales y humedales (Rodríguez-Gallego et al., 2017). Los usos de suelo predominante son la ganadería, la forestación y la agricultura seguido de pesca, turismo y urbanización (Rodríguez-Gallego et al., 2017). La Laguna de Rocha recibe vertidos de la ciudad del mismo nombre y de actividades agropecuarias y tiene varios afluentes. Por ejemplo, en la zona Norte desembocan los A° de Rocha, y A° La Palma. En la laguna Garzón y J. Ignacio desembocan los A° Garzón y A° Anastasio y los A° J. Ignacio y A° Sosa, respectivamente.

Estrategia de muestreo

Se realizarán muestreos estacionales en las tres lagunas a lo largo de un año, intentando cubrir el ciclo hidrológico de cada una, es decir, encontrar el sistema con barra abierta y cerrada. En cada laguna se muestreará la zona norte, de influencia terrestre, y la zona sur, de influencia marina. En laguna de Rocha también se tomará una muestra en una estación central, debido a su mayor área. Además se tomará una muestra en los principales tributarios de estas lagunas (Fig. 1).

In situ se determinarán los siguientes parámetros: salinidad, temperatura, pH y concentración de oxígeno, empleando un multipárametro Horiba. Se tomarán muestras de agua para el análisis de concentración de nutrientes (nitrato, nitrito, amonio, fosfato y fósforo), concentración de carbono orgánico disuelto (DOC), propiedades ópticas de la DOM (absorbancia y fluorescencia), alcalinidad total (AT), CH₄ y N₂O. Las muestras serán filtradas inmediatamente usando filtros de 0.7 µm (Whatman GF/F) previamente calcinados (450 °C durante 4 horas).

Objetivo 1: Determinación de la DOM

La concentración de DOC será analizada con un analizador TOC/TN Shimadzu. La caracterización de CDOM se realizará a partir de los espectros de absorbancia (240 a 800 nm) utilizando un espectrofotómetro Genesys. A partir de estos datos se calcularán distintos índices espectrales que describen cuanti y cualitativamente la DOM (Tabla 1). Las matrices de excitación-emisión se obtendrán adquiriendo espectros de emisión (300 a 600 nm) a lo largo de una serie de longitudes de onda de excitación (240 a 450 nm) empleando un espectrofluorómetro de barrido (HORIBA) y se analizarán utilizando la técnica de modelación PARAFAC y la base de datos OpenFluor (Murphy et al., 2013).

Se empleará el análisis molecular Py-GC/MS mediante la contratación de los servicios de Pyrolyscience S.L.U, Madrid, España. El pre-procesamiento de las muestras (extracción en fase sólida de la DOM) se realizará en los laboratorios del CURE, empleando cartuchos de PPL (Dittmar et al., 2008). El material sólido colectado será enviado para analizar.

Objetivo 2: Determinación de gases invernadero

La concentración de CO₂ se obtendrá a partir del pHT espectrofotométrico (Genesys 150) y AT (Tritino plus 877, Metrohm). El carbono inorgánico disuelto (DIC) y la presión parcial de CO₂ (pCO₂) se calcularán a partir de AT y pHT (Pierrot et al., 2006).

Para la cuantificación de CH₄ y N₂O se contará con la colaboración de expertos europeos con amplia experiencia en la dinámica de estos gases en sistemas costeros (ej. Burgos et al., 2015; Sierra et al., 2020, Vallejo et al., 2021). La cuantificación de CH₄ y N₂O se determinará utilizando un cromatógrafo de gases (Bruker®, GC-450, Departamento de Química Física, Universidad de Cádiz, España), calibrado diariamente con patrones estándar preparados por LINDE y los provenientes del SCOR (Comité Científico sobre Investigación Oceánica) disponible en España (Instituto de Investigaciones Marinas, CSIC IIM, Vigo). El intercambio de gases con la atmósfera se estimará a partir de las diferencias de concentración de CO₂, CH₄ y N₂O entre el agua y la atmósfera (Jiang et al., 2008).

Objetivo 3: Flujos de CO₂, CH₄ y N₂O a la atmósfera

El intercambio de gases con la atmósfera se estimará a partir de las diferencias de concentración de CO₂, CH₄ y N₂O entre el agua y la atmósfera, utilizando parametrizaciones de coeficientes de transferencia específicos para sistemas costeros, que dependen de la temperatura, salinidad y velocidad del viento (Jiang et al., 2008). La velocidad del viento se obtendrá de la estación meteorológica de Rocha (INUMET) y las concentraciones atmosféricas de los

tres gases serán obtenidas en la División de Monitoreo Global del Laboratorio de Investigación del Sistema Terrestre de la NOAA (Global Monitoring Division of the NOAA's Earth System Research Laboratory).

Objetivo 4: Para determinar la relación entre las características de la DOM y la distribución de los gases invernadero: 1) se calculará el exceso de cada gas en la columna de agua con el fin de eliminar el efecto de la temperatura y la salinidad en su distribución. Dicho exceso se calculará como la diferencia de la concentración del gas disuelto en el agua y la concentración de equilibrio esperada según T y S (solubilidad gases), 2) se emplearán modelos estadísticos. El tipo de modelo a utilizar (ej. múltiple simple, mixto, generalizado) se elegirá a posteriori según la estructura de los datos y los supuestos de cada uno de ellos.

Análisis estadísticos (Objetivos 1 y 2)

Para evaluar las diferencias temporales y espaciales en las características de la DOM y concentración de los gases invernadero se aplicará el análisis de dos vías ANOVA y el método post hoc de Tukey para comparaciones múltiples (nivel de confianza 95%). En caso de que los datos no cumplan con los supuestos de normalidad y homocedasticidad, se empleará un análisis no paramétrico (ej. Kruskal Wallis).

Para evaluar la relación entre las características de la DOM y los gases invernadero con las distintas variables físicas y biogeoquímicas (S, T, OD, Clo a, DOC y nutrientes) se empleará un enfoque de tipo correlativo (Pearson o Spearman).

Resultados, análisis y discusión

Los datos analizados corresponden a muestreos realizados desde 2021 a 2024 en los meses de febrero, mayo, agosto y noviembre. La salinidad se encontró en un rango entre 0.1 y 37.4, con una media de 10.6 ± 7.3 en verano y otoño y 5.9 ± 3.5 en invierno y primavera ($p < 0.05$). Estas diferencias no se asociaron a la apertura-cierre de la barra ($p > 0.05$) lo cual se refleja en los valores promedios de salinidad similares durante ambas condiciones de la barra (cerrada: 8.4, abierta: 8.6). La Laguna José Ignacio fue la que presentó una mayor salinidad durante el periodo de estudio (11.9 ± 5.8 , $p < 0.05$), seguida por Rocha (8.9 ± 4.0), Castillos (7.9 ± 7.7) y Garzón (5.9 ± 5.8) (Figura 1). La temperatura mostró el típico patrón estacional, con los mayores valores promedio en verano (24.5 ± 2.1 °C) y los menores en invierno (12.7 ± 1.6 °C, $p < 0.05$).

El pH presentó un amplio rango de variación entre 6.8 y 10.58, con valores similares entre lagunas en términos temporales (< 8.25 , $p > 0.05$). Sin embargo, Laguna Garzón mostró valores significativamente más elevados (8.54 ± 0.99 , $p < 0.05$), lo que se atribuye a valores de pH superiores a 10 durante el evento de invasión de *Myriophyllum quitense*, una planta acuática sumergida que, a partir del verano de 2023, cubrió más del 80% de la superficie lagunar. Esta proliferación provocó un marcado aumento de la actividad fotosintética, favoreciendo una mayor captación de CO₂ disuelto y, consecuentemente, un incremento en los niveles de pH (Rodríguez-Gallego et al., 2023).

La AT varió entre 548.5 y 2362.7 µM, sin diferencias significativas a lo largo del tiempo ($p > 0.05$), pero sí entre lagunas, destacándose José Ignacio con los valores promedio más elevados (1740.4 ± 451.4 µM). Estos valores están dentro del rango de lo observado en otras lagunas costeras (Cotovicz et al., 2021). Se observó una leve relación positiva entre la AT y la salinidad ($R^2 = 0.15$, $p < 0.05$). Esta relación es esperable en sistemas costeros, dado que el aumento de salinidad suele asociarse con una mayor contribución de agua marina, que típicamente posee una alcalinidad más alta que las aguas dulces, debido a su contenido en bicarbonato y otros iones provenientes del sistema de carbonatos. Sin embargo, no se observó una relación con la apertura- cierre de la barra para estas variables.

Las concentraciones de DOC registradas en las lagunas costeras del estudio fueron altamente variables, con valores que oscilan entre 1.5 y 33.9 mg C L⁻¹. Los valores promedio fueron mayores en verano y primavera (12.8 ± 7.8 mg L⁻¹) y menores en invierno y otoño (9.0 ± 3.2 mg L⁻¹), con diferencias significativas entre estaciones ($p < 0.05$), lo que indica una influencia estacional en la dinámica del DOC. Estas concentraciones son comparables a las observadas en otros

sistemas costeros y estuarinos (e.g. Farjalla et al., 2001, Amado et al., 2007). Estudios previos en la Laguna de Rocha reportaron concentraciones de DOC dentro de este rango relacionados al metabolismo microbiano (2.5 y 15 mg C L⁻¹, Amaral et al., 2016). La alta variabilidad en las concentraciones de DOC observada en las lagunas sugiere la influencia de múltiples procesos, incluyendo la fotodegradación, la escorrentía, la resuspensión de sedimentos y los aportes tanto autóctonos como alóctonos (Bauer and Bianchi, 2011). Se observó una relación negativa entre la concentración de DOC y la salinidad ($R^2 = 0.40$, $p < 0.05$), lo cual es esperable ya que al aumentar la salinidad, generalmente disminuyen las concentraciones de materia orgánica debido a la dilución y la menor influencia de aportes continentales (Huguet et al., 2009; Yamashita et al., 2011). Sin embargo, la baja pendiente y el R^2 relativamente bajo indican que no se trataría de una mezcla conservativa entre agua dulce y marina, sino que habría influencia de múltiples procesos internos (Bauer and Bianchi, 2011). Esto resalta la complejidad en la dinámica del DOC en estos sistemas lagunares, donde procesos locales pueden atenuar o contrarrestar los efectos de mezcla lineal observados en otros ambientes estuarinos (e.g. Amaral et al., 2020).

En cuanto al indicador a_{254} nm, utilizada como indicador de la aromaticidad de la DOM (Coble et al., 2007), se observaron diferencias significativas entre lagunas ($p < 0.05$), con los valores promedio más altos registrados en Laguna de Castillos ($89.4 \pm 50.7 \text{ m}^{-1}$), seguidos por Garzón ($68.3 \pm 27.6 \text{ m}^{-1}$), Rocha ($52.3 \pm 16.0 \text{ m}^{-1}$) y José Ignacio ($42.3 \pm 15.5 \text{ m}^{-1}$). Este patrón sugiere una mayor proporción de compuestos aromáticos en Castillos, posiblemente asociados a un mayor aporte de materia orgánica de origen terrestre o vegetal observado en la zona del Chafalote. El índice a_{365} también mostró una relación exponencial negativa significativa con la salinidad, con un ajuste más fuerte que el observado para el DOC ($R^2 = 0.66$, $p < 0.05$), lo que refuerza la idea de un aporte dominante de materia orgánica aromática de origen terrestre que se diluye progresivamente con la intrusión marina. Este comportamiento sugiere que, además de una disminución en la concentración total de DOM, también se produce un cambio en las características y estructura molecular a lo largo del gradiente de salinidad, como ha sido descrito en otros sistemas estuarinos y lagunares (Coble et al., 2007; Helms et al., 2008). Un patrón similar se observó para la absorbancia a 350 nm (a_{350}). El índice espectral S_{365}^{350} , que oscila entre 0.012 y 0.025 nm⁻¹ en las lagunas estudiadas, mostró valores similares entre ellas pero con una marcada estacionalidad: valores más altos en invierno, lo que indica una menor fotodegradación y un menor peso molecular de la DOM (Helms et al., 2014). Este índice es sensible a cambios en el peso molecular y la fotodegradación de la DOM, aumentando con la fotodegradación y disminuyendo con el aumento del peso molecular (Helms et al., 2008, 2014). Además, se observó una tendencia positiva con la salinidad, sugiriendo que a medida que aumenta la salinidad, la DOM presenta características ópticas asociadas a una mayor degradación y menor peso molecular.

Los análisis moleculares realizados mediante pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas (Py-GC-MS) y metilación térmica hidroxílica (THM-GC-MS) permitieron identificar distintos compuestos característicos de la DOM en las lagunas costeras. Py-GC-MS reveló un perfil dominado por compuestos derivados de polisacáridos ($17.9 \pm 5.4 \%$), cadenas alifáticas ($12.2 \pm 20.0 \%$, incluyendo amidas de ácidos grasos C18 y C22:1), compuestos nitrogenados ($3.9 \pm 1.6 \%$), derivados de lignina ($5.4 \pm 3.3 \%$), fenoles no lignínicos ($21.9 \pm 8.6 \%$), hidrocarburos aromáticos monocíclicos ($19.4 \pm 7.9 \%$), ftalatos ($14.0 \pm 11.5 \%$) y una fracción menor de compuestos no identificados. Las correlaciones lineales mostraron que la concentración de DOC se relacionó positivamente con los productos derivados de lignina y fenoles, mientras que compuestos como ftalatos, ácidos grasos y compuestos no identificados mostraron correlaciones negativas, indicando una mezcla de fuentes autóctonas y alóctonas de DOM (Kaal, 2019). El cociente C/N también fue más alto en muestras con mayor proporción de lignina. Por su parte, THM-GC-MS permitió identificar una mayor cantidad de compuestos (68), con una señal más fuerte de compuestos nitrogenados ($17.8 \pm 8.0 \%$), incluyendo derivados metilados de aminoácidos como prolina, ácido aspártico y triptófano. La fracción de polisacáridos fue menor ($3.9 \pm 2.6 \%$), mientras que los compuestos derivados de lignina representaron un $11.4 \pm 4.9 \%$, incluyendo productos de unidades p-hidroxifenilo, guaiacono y siringilo, así como derivados de ácidos ferúlico y p-cumárico. También se detectaron ácidos carboxílicos aromáticos oxidados ($17.7 \pm 12.0 \%$) y diácidos de cadena corta ($26.4 \pm 9.7 \%$), indicando la presencia de DOM altamente procesada. Los compuestos alifáticos alcanzaron un $13.7 \pm 13.2 \%$. En ambos métodos, la lignina se correlacionó fuertemente con el DOC, destacando su importancia como marcador de aportes vegetales, mientras que los compuestos alifáticos y proteicos tendieron a ser

más abundantes en lagunas con bajo DOC. El análisis estacional mostró mayor proporción de amidas y ácidos grasos en invierno, y más fenoles y guayacol en verano, sugiriendo variaciones en la fuente y el procesamiento de la DOM. Finalmente, las diferencias entre lagunas indicaron mayor DOM de origen terrestre en Castillos, predominante de vegetación vascular, mayor contenido de ácidos grasos y amidas en José Ignacio y Garzón, y enriquecimiento de lignina tipo gramínea dentro de Laguna de Rocha.

Los valores de CH_4 fueron en general similares entre los sistemas, con concentraciones por lo general menores a 250 nM ($p > 0.05$). Sin embargo, en José Ignacio y Garzón se registraron valores superiores a 750 nM durante el verano. Las lagunas se ordenaron en cuanto a concentración promedio de CH_4 de la siguiente forma: José Ignacio > Garzón > Rocha > Castillos. Se observó una marcada variabilidad estacional, con concentraciones promedio significativamente mayores en verano (96.7 ± 220 nM) y otoño (116.2 ± 140.5 nM) que en invierno (27.5 ± 33.6 nM) y primavera (23.0 ± 25.5 nM) ($p < 0.05$). La metanogénesis en el sedimento constituye la principal fuente de CH_4 en los sistemas costeros (Reeburgh, 2007), aunque también puede producirse en microambientes anóxicos en el interior de las partículas de materia orgánica disuelta en la columna de agua (Karl y Tilbrook, 1994). Un aumento de la temperatura acelera los procesos de mineralización de la materia orgánica y provoca un aumento de la liberación de CH_4 hacia la columna de agua. En general el grado de saturación del CH_4 es $> 100\%$ por tanto, las lagunas están sobresaturado de CH_4 . Los valores de CH_4 se encuentran por encima de lo observado en otras lagunas costeras (5.6 a 48.4 nM, Vallejo et al., 2021). Sin embargo, estos valores son varios órdenes de magnitud menores que los reportados en lagunas altamente contaminadas, como el complejo lagunar de Jacarepaguá en Brasil, donde se registraron concentraciones de CH_4 de hasta 288,572 nM atribuibles a la degradación de materia orgánica procedente de efluentes domésticos no tratados (Cotovicz et al., 2021).

La concentración de N_2O presentó un patrón similar al observado para el CH_4 , con diferencias no significativas entre sistemas ($p > 0.05$). No obstante, el orden de concentración media fue encabezado por Castillos, seguida por Rocha, Garzón y, por último, José Ignacio. Estacionalmente, las concentraciones más altas de N_2O se registraron en otoño (35.1 ± 58.5 nM) y verano (11.4 ± 14.6 nM), superando significativamente a las observadas en invierno (9.5 ± 1.5 nM), y primavera (8.8 ± 1.1 nM), ($p < 0.05$). El grado de saturación de N_2O mostró una marcada variabilidad estacional. En verano, los valores promediaron 146 %, indicando una sobresaturación, mientras que en otoño, se registraron las mayores saturaciones, con un promedio de 1130 %. En invierno, el promedio fue de 85 % y en primavera, el promedio fue de 96 %. Estos resultados evidencian un predominio de condiciones sub-saturadas en invierno y primavera, y mayor producción de N_2O en verano y especialmente en otoño.

En cuanto los flujos agua-atmosfera no se observaron diferencias significativas entre lagunas en los flujos de CH_4 ($p > 0.05$), a pesar de las diferencias en los sus promedios. En todos los casos se observaron flujos a la atmosfera positivos, por lo que las lagunas actúan como una fuente de CH_4 a la atmosfera. Las lagunas José Ignacio y Garzón presentaron los valores promedio más elevados (247.9 ± 449.6 y $303.5 \pm 521.8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente), seguidas por Rocha ($254.8 \pm 639.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y Castillos mostró los menores flujos con un promedio de $117.8 \pm 238.8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. En cambio, sí se encontraron diferencias significativas temporales ($p < 0.05$). Los flujos más altos se registraron en verano y otoño, con promedios de 321.5 ± 661.0 y $462.7 \pm 616.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente. En invierno y primavera los valores fueron notablemente más bajos (73.7 ± 116.9 y $76.7 \pm 76.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente). Esto probablemente refleja la influencia de la temperatura sobre los procesos microbiológicos responsables de la producción de CH_4 (metanogénesis), que son más activos en condiciones cálidas. A su vez, en estas estaciones suele haber mayor disponibilidad de materia orgánica y menor oxigenación en el sedimento, lo que favorece la emisión de metano Reeburgh, 2007). Las emisiones de CH_4 fueron altamente variables similares a otros sistemas costeros influenciados tanto por aportes antropogénicos como por procesos naturales, como el suministro bentónico y el intercambio con marismas adyacentes (Burgos et al. 2018, Sadat-Noori et al., 2015). La menor emisión observada en la Laguna Castillos podría estar asociada con una mayor eficiencia en la oxidación del metano en los sedimentos o una menor producción en general (Ulyanova et al., 2014). Las características del sedimento y la dinámica hidráulica particular de cada laguna, como la influencia de los vientos o la cercanía a la línea de costa, podrían ser factores explicativos de esta variabilidad. Estos resultados son consistentes con estudios previos que documentan un patrón estacional claro en los flujos de metano en ecosistemas costeros y estuarinos (Ulyanova et al.,

Los flujos de óxido nitroso (N_2O) en las lagunas estudiadas presentaron una alta variabilidad estacional. En términos generales, las concentraciones promedio de N_2O fueron más altas en la Laguna de Rocha ($37.9 \pm 203.5 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), seguida de Castillos ($11.9 \pm 44.0 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), José Ignacio ($6.8 \pm 31.5 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y Garzón ($5.5 \pm 24.5 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Sin embargo, las diferencias entre las lagunas no fueron estadísticamente significativas ($p > 0.05$), lo que sugiere que las emisiones de N_2O pueden estar controladas por factores locales que no se reflejan en una variabilidad geográfica clara.

En cuanto a la variabilidad estacional, se observó una tendencia clara hacia mayores emisiones de N_2O en verano ($52.1 \pm 197.3 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y otoño ($29.3 \pm 52.2 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), con una caída pronunciada durante invierno donde se observaron flujos negativos en invierno ($-8.7 \pm 13.7 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y primavera ($-3.3 \pm 6.2 \text{ umol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Es decir, las lagunas actúan como fuente de N_2O a la atmósfera en verano y otoño y como sumidero en invierno y primavera. Estudios previos sugieren que las reacciones de reducción de óxidos de nitrógeno son más activas en condiciones de baja temperatura (Murray et al., 2015). Sin embargo, los flujos negativos de N_2O no es habitual en los sistemas costeros, lo que pone de manifiesto la importancia de los procesos de desnitrificación sobre el intercambio de este gas con la atmósfera en las lagunas costeras del Uruguay.

Conclusiones y recomendaciones

Este estudio constituye la primera evaluación integral de las emisiones de metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) en las lagunas costeras de José Ignacio, Garzón, Rocha y Castillos, revelando su papel como fuentes significativas de estos gases de efecto invernadero. Además, constituye el primer estudio a nivel molecular de caracterización de la DOM en estos sistemas, aportando información clave sobre su composición y su influencia en los procesos biogeoquímicos.

Los resultados muestran que, si bien las concentraciones de CH_4 son moderadas en comparación con sistemas altamente eutrofizados (e.g. Cotovicz et al., 2021), las lagunas exhiben una marcada estacionalidad, con emisiones máximas en verano y otoño. Este patrón resalta su sensibilidad al aumento de temperaturas, un factor crítico en el contexto del cambio climático. Además, el N_2O presenta un comportamiento dinámico, con las lagunas actuando como fuentes netas en épocas cálidas y como sumideros en invierno, un hallazgo poco común en sistemas costeros que merece mayor investigación (Murray et al., 2015). Los resultados reflejan una dinámica compleja de las emisiones de N_2O en las lagunas costeras estudiadas, en la cual factores estacionales y ambientales locales, como la temperatura y la disponibilidad de materia orgánica, juegan un papel crucial. Aunque las diferencias entre lagunas no fueron estadísticamente significativas, la variabilidad temporal observada subraya la importancia de la estacionalidad en los flujos de N_2O y su rol como sumideros o emisores de este gas de efecto invernadero. Estos resultados proporcionan una base para futuras investigaciones que profundicen en las interacciones entre los procesos biogeoquímicos en ambientes costeros y su impacto en el ciclo del nitrógeno.

Dada la relevancia de estos gases en el balance radiativo global —el CH_4 tiene un potencial de calentamiento 28-34 veces mayor que el CO_2 en 100 años y el N_2O hasta 238 (IPCC, 2021)—, es urgente incorporar su monitoreo en los programas de evaluación ambiental existentes. La medición de la calidad y dinámica de la DOM debe integrarse sistemáticamente, ya que su composición molecular y degradación influyen directamente en la producción de estos gases (Battin et al., 2023). En donde además, cambios en el uso de la tierra, en los patrones de precipitación y/o suministro de agua dulce y estratificación que alteren la composición de la DOM (Canuel et al., 2012), podrán tener una consecuencia en la concentración de CO_2 , N_2O y CH_4 y potencial emisión a la atmósfera (Amaral et al., 2021).

Estas observaciones resaltan la complejidad de los procesos que regulan la dinámica del carbono y nitrógeno orgánico en sistemas lagunares costeros y la necesidad de considerar múltiples factores, incluyendo las características hidrológicas, las actividades antropogénicas y las interacciones biogeoquímicas, para comprender y gestionar adecuadamente estos ecosistemas.

Un hallazgo clave es que los sedimentos probablemente constituyen la principal fuente de CH_4 , como se ha documentado en otros sistemas costeros (Borges et al., 2018). La metanogénesis en condiciones anóxicas, favorecida

por la alta temperatura y la disponibilidad de sustratos orgánicos (Reeburgh, 2007), explicaría las mayores emisiones observadas en las lagunas José Ignacio y Garzón. Estudios futuros deberían cuantificar los flujos bentónicos y evaluar estrategias de mitigación, como la restauración de vegetación ribereña para reducir el aporte de materia orgánica alóctona.

En conclusión, este trabajo establece una línea base crítica para entender el rol de las lagunas costeras uruguayas en el ciclo global del carbono y nitrógeno. Su inclusión en los inventarios nacionales de GEI es esencial, junto con el desarrollo de protocolos estandarizados que permitan comparar datos a escala regional. Dada la vulnerabilidad de estos sistemas al calentamiento global, el monitoreo continuo —aprovechando infraestructuras ya existentes— no solo mejorará las proyecciones climáticas, sino que también guiará políticas de conservación para equilibrar su función ecológica con los usos humanos sostenibles.

Productos derivados del proyecto

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
Tesis de grado/monografías	Mapeo sistemático del impacto ambiental de la acidificación en sistemas costeros estuarinos	Camila Oleaga			En proceso
Tesis de grado/monografías	Dinámica del metano en sistemas estuarinos	Martin Laspiu			En proceso
Póster	"Uruguayan coastal lagoon: sources or sink of CO ₂ , CH ₄ and N ₂ O?"	Amaral, V., Lescano, C., Sánchez, J., Ortega, T, Forja J, Rodriguez-Gallego, L.	d	https://hdl.handle.net/20.500.12381/3899	Finalizado
Presentación en evento	Acquisition of capabilities for studying and monitoring acidification in coastal systems in Uruguay: First Report SDG 14.3.1 (Portal UNESCO)	Amaral, V., Feo, F., Bernal, C.		https://hdl.handle.net/20.500.12381/3898	Finalizado
Presentación en evento	"Distribution of greenhouse gases (CH ₄ and N ₂ O) in South American	Amaral, V., Ortega, T., Sánchez-Rodríguez, J., Sierra,		https://hdl.handle.net/20.500.12381/3901	Finalizado

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
	Atlantic coastal lagoons (Uruguay)"	A., Lescano, C., Rodríguez-Gallego, L., & Forja,			
Artículo científico	Dissolved organic matter characterization in uruguayan coastal lagoon	Amaral, V, Laspiu M., Lescano, C, Rodriguez-Gallego, L.			En proceso
Artículo científico	Greenhouse gases emission from coastal lagoon in Uruguay: Sources or sinks?	Amaral, V., Sierra, A., Ortega, D., Forja. J.			En proceso
Artículo científico	Carbonate systems dynamic in south atlantic coastal lagoon	Amaral., V, Oleaga, C., Lescano, C, Ortega, T, Sierra, A., Forja J.,			En proceso
Artículo científico	Effects of DOM in greenhouse emission to the atmosphere in marine coastal lagoons	Amaral, V., Sierra, A, Lescano, C., Ortega, T., Rodriguez-Gallego, L, Forja J.			En proceso

Referencias bibliográficas

Bibliografía

- Amaral, V., Graeber, D., Calliari, D., & Alonso, C. (2016). Strong linkages between DOM optical properties and main clades of aquatic bacteria. *Limnology and Oceanography*, 61(3), 906–918. <https://doi.org/10.1002/lno.10265>
- Amaral, V., Ortega, T., Romera-Castillo, C., & Forja, J. (2021). Linkages between greenhouse gases (CO₂, CH₄, and N₂O) and dissolved organic matter composition in a shallow estuary. *Science of the Total Environment*, 788, 147863. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147863>
- Amaral, V., Romera-Castillo, C., García-Delgado, M., Gómez-Parra, A., & Forja, J. M. (2020). Distribution of dissolved organic matter in estuaries of the southern Iberian Atlantic Basin: Sources, behavior and export to the coastal zone. *Marine Chemistry*, 226, 103857. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103857>
- Bauer, J. E., & Bianchi, T. S. (2011). Dissolved organic carbon cycling and transformation. In E. Wolanski & D. S. McLusky (Eds.), *Treatise on Estuarine and Coastal Science* (Vol. 5, pp. 7–67). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00502-7>
- Burgos, M., Ortega, T., & Forja, J. M. (2018). Carbon dioxide and methane dynamics in three coastal systems of Cadiz Bay (SW Spain). *Estuaries and Coasts*, 41(4), 1069–1088. <https://doi.org/10.1007/s12237-017-0332-4>
- Canuel, E.A., Cammer, S.S., McIntosh, H.A., Pondell, C.R., 2012. Climate change impacts on the organic carbon cycle at the land-ocean interface. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40, 685–711.
- Coble, P. G., Green, S. A., Blough, N. V., & Gagosian, R. B. (2007). Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*, 348(6300), 432–435. <https://doi.org/10.1038/348432a0>
- Cotovicz Jr., L. C., Knoppers, B. A., Brandini, N., Poirier, D., Costa Santos, S. J., & Abril, G. (2016). Spatio-temporal variability of methane (CH₄) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Limnology and Oceanography*, 61(S1), S238–S252. <https://doi.org/10.1002/lno.10298>
- Farjalla, V. F., Enrich-Prast, A., Esteves, F. A., & Cimleris, A. C. (2006). Bacterial growth and DOC consumption in a tropical coastal lagoon. *Brazilian Journal of Biology*, 66(2B), 383–392. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842006000300007>
- Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J., & Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 955–969. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.3.0955>
- Helms, J. R., Mao, J., Stubbins, A., Schmidt-Rohr, K., Spencer, R. G., Hernes, P. J., & Mopper, K. (2014). Loss of optical and molecular indicators of terrigenous dissolved organic matter during long-term photobleaching. *Aquatic Sciences*, 76, 353–373.
- Huguet, C., Vacher, L., Relexans, J. C., Sauret, C., & Cravo-Laureau, C. (2009). Changes in bacterial community structure in response to oil contamination and bioremediation in marine sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, 70(2), 260–272. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2009.00716.x>
- Kaal, J. (2019). Analytical pyrolysis in marine environments revisited. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 137, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.004>
- Karl, D. M., & Tilbrook, B. D. (1994). Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*,

Murray, R. H., Erler, D. V., & Eyre, B. D. (2015). Nitrous oxide fluxes in estuarine environments: Response to global change. *Global Change Biology*, 21(9), 3219–3245. <https://doi.org/10.1111/gcb.12923>

Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107(2), 486–513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>

Reid, M. C., Tripathy, R., & Boehm, A. B. (2013). Tidal marsh methane dynamics: Difference in seasonal lags in emissions driven by storage in vegetated versus unvegetated sediments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 118(4), 1802–1813. <https://doi.org/10.1002/2013JG002438>

Rodríguez-Gallego, L., Lescano, C., Pasquariello, S., Rodó, E., Cardoso, A., Serra, S., Martínez, A., Costa, S., Nin, M., & Fernández, A. (2024). Proliferación de plantas sumergidas en la Laguna Garzón: causas, consecuencias y recomendaciones de manejo. *INNOTEC*, 28, e655. <https://doi.org/10.26461/28.02>

Sadat-Noori, M., Santos, I. R., Sanders, C. J., Sanders, L. M., & Maher, D. T. (2015). Groundwater discharge into an estuary using spatially distributed radon time series and radium isotopes. *Journal of Hydrology*, 528, 703–719. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.07.030>

Ulyanova, M., Sivkov, V., Kanapatskij, T., & Pimenov, N. (2014). Seasonal variations in methane concentrations and diffusive fluxes in the Curonian and Vistula lagoons, Baltic Sea. *Geo-Marine Letters*, 34(3), 231–240. <https://doi.org/10.1007/s00367-013-0352-0>

Yamashita, Y., Panton, A., Mahaffey, C., & Jaffé, R. (2011). Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation–emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Ocean Dynamics*, 61(5), 569–579. <https://doi.org/10.1007/s10236-011-0382-5>

Licenciamiento

Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional. (CC BY-NC)

