



Microcapa superficial del océano en un sistema estuarino tropical, Caribe colombiano

Karen Moreno Polo

Diomer Eliecer Tobón Monsalve

Trabajo de grado presentado para optar al título de Oceanógrafo

Asesor

Lennin Florez Leiva Magíster (MSc) en Oceanografía

Coasesora

Mariana Ribas Ribas Doctor (PhD) en Oceanografía Química

Universidad de Antioquia
Corporación Académica Ambiental

Oceanografía

Turbo, Antioquia, Colombia

2023

Cita

(Moreno-Polo y Tobón, 2023)

Referencia

Estilo IEEE (2020)

K. Moreno-Polo y D. E. Tobón Monsalve, “Microcapa superficial del océano en un sistema estuarino tropical, Caribe colombiano”, Trabajo de grado profesional, Oceanografía, Universidad de Antioquia, Turbo, Antioquia, Colombia, 2023.



Grupo de Investigación Océanos, Clima y Ambiente (OCA).

Corporación Académica Ambiental (CAA).



Biblioteca Sede Ciencias del Mar (Turbo)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Agradecimientos

A nuestros asesores MSc. Lennin Flórez-Leiva y Dra. Mariana Ribas-Ribas y a Carola Lehnert, al PhD. Oliver Wurl, a la Dirección general Marítima (Dimar), a la Corporación Académica Ambiental de la Universidad de Antioquia, a los compañer@s de OCA y todas las personas que contribuyeron en nuestro proceso de formación.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--------------------------------------|----|
| RESUMEN | 8 |
| ABSTRACT | 9 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 10 |
| 1.1. Marco teórico..... | 12 |
| 1.2. Hipótesis | 14 |
| 1.3. Objetivos..... | 15 |
| 1.3.1. Objetivo general | 15 |
| 1.3.2. Objetivos específicos..... | 15 |
| 2. AREA DE ESTUDIO Y MÉTODOS | 15 |
| 2.3. Análisis de datos | 19 |
| 3. RESULTADOS..... | 19 |
| 3.1. Parámetros oceanográficos | 20 |
| 3.2. Surfactantes | 23 |
| 4. DISCUSIÓN | 26 |
| 4.1. Parámetros oceanográficos | 26 |
| 4.2. Surfactantes | 28 |
| 5. CONCLUSIONES | 33 |
| 7. REFERENCIAS..... | 34 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. RESUMEN DE PARÁMETROS DE CAMPO Y CONCENTRACIONES DE SAS EN LA MICROCAPA SUPERFICIAL DEL MAR (SML) Y EL AGUA SUBYACENTE (ULW) DEL GOLFO DE URABÁ, CARIBE COLOMBIANO. Zona, campaña de muestreo (Camp); agosto de 2021(Ag.2021) y abril de 2022 (Abr.2022), estación (Est), concentración de surfactantes En ULW ($\mu\text{g Teq L}^{-1}$) (SAS ULW), salinidad ULW (Sal ULW), concentración de surfactantes en la SML ($\mu\text{g Teq L}^{-1}$) (SAS SML), salinidad en la SML (Sal SML), espesor de la SML(μm), factor de enriquecimiento (EF), velocidad del viento (ms^{-1})..... | 20 |
| Tabla 2. Correlaciones de salinidad y velocidad del viento (ms^{-1}) con enriquecimiento de surfactantes (EF) y concentración de SAS $\mu\text{g Teq L}^{-1}$ (SAS)..... | 25 |
| Tabla 3. Concentración de SAS y el factor de enriquecimiento (EF) en la SML y la ULW hallados en el presente estudio y otros estudios. Modificado de Penezic <i>et al.</i> (2022)..... | 28 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Fig. 1. Diagrama conceptual de la SML en el Golfo de Urabá, Caribe Colombiano..... | 12 |
| Fig. 2. Localización del área de estudio y los puntos de muestreo en el Golfo de Urabá, Mar Caribe colombiano. Las estaciones de muestreo están divididas en dos zonas: zona marina y zona fluvial, de acuerdo con su influencia de agua dulce. El color azul representa las estaciones con influencia de agua dulce: el color rojo, las oceánicas | 17 |
| Fig. 3. Parámetros oceanográficos en el Golfo de Urabá, Caribe Colombiano. Salinidad: agosto 2021 (A), abril 2022 (D); temperatura: agosto 2021 (B), abril 2022 (E); densidad: agosto de 2021 (C), abril 2022 (F). | 22 |
| Fig. 4. Velocidad del viento de la estación meteorológica de la Dirección General Marítima (Dimar) en Turbo-Antioquia, para los dos días de campaña en horas correspondiente al muestreo realizado por cada estación. la línea gris indica la división entre la zona fluvial y la zona marina..... | 23 |
| Fig. 5. Concentración de SAS en la SML y la ULW por estación (A), entre campañas de muestreo (B) y factor de enriquecimiento por estación (C)..... | 24 |
| Fig. 6. Relación entre concentración de SAS con velocidad del viento (A) y salinidad (B), relación entre el factor de enriquecimiento con velocidad del viento (C) y salinidad (D). | 26 |

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

| | |
|------------|---------------------------|
| SML | Sea Surface Microlayer |
| SAS | Surfactantes |
| ULW | Agua Subyacente |
| EF | Factor de Enriquecimiento |

RESUMEN

La microcapa superficial del océano (SML) está situada en la interfaz océano-atmósfera (≤ 1000 μm de espesor), se encuentra ubicada en la superficie del océano y se caracteriza por la acumulación de surfactantes (SAS) que influyen en la velocidad de transferencia de los gases relevantes para el clima como el CO_2 . La SML de un estuario es un ecosistema específico debido a las descargas de los sistemas fluviales, que aportan altos niveles de materia orgánica. Este estudio buscó determinar la influencia del aporte fluvial en la distribución de la concentración y el factor de enriquecimiento (EF) de SAS en un sistema estuarino tropical. Para ello, fueron recolectadas muestras en zonas fluviales y marinas en el Golfo de Urabá, Mar Caribe. Se utilizó una placa de vidrio para muestrear la SML y una botella de Van Dorn para recolectar el agua subyacente (ULW) y se midieron variables ambientales como salinidad y temperatura. No se encontraron diferencias en la concentración de SAS y su EF entre zonas, aunque, se encontró una SML enriquecida en SAS, pues su concentración fue significativamente mayor que en ULW. Todas las estaciones tenían concentraciones de SAS superiores a $200 \mu\text{g Teq L}^{-1}$, valor a partir del cual se encontraron reducciones de hasta el 23% en la velocidad de transferencia de CO_2 océano-atmósfera. El 55% de las concentraciones correspondieron al régimen alto y el 28% a zonas de *slick* y junto al EF fueron mayores en comparación con otros estudios realizados en zonas costeras y oceánicas.

***Palabras clave* — Microcapa superficial del mar, surfactantes, factor de enriquecimiento, estuarios.**

ABSTRACT

The surface ocean microlayer (SML) is located at the ocean-atmosphere interface (≤ 1000 μm thick), is ubiquitous at the ocean surface, and is characterized by the accumulation of surfactants (SAS) that influence the rate of transfer of climate-relevant gases such as CO_2 . The SML of an estuary is a specific ecosystem due to discharges from river systems, which contribute high levels of organic matter. This study sought to determine the influence of fluvial input on the concentration distribution and enrichment factor (EF) of SAS in a tropical estuarine system. For this purpose, samples were collected in fluvial and marine areas in the Gulf of Urabá, Caribbean Sea. A glass plate was used to sample the SML and a Van Dorn bottle was used to collect the underlying water (ULW) and environmental variables such as salinity and temperature were measured. No differences were found in the concentration of SAS and its EF between zones, although, a SML enriched in SAS was found, as its concentration was significantly higher than in ULW. All stations had SAS concentrations higher than $200 \mu\text{g Teq L}^{-1}$, a value above which reductions of up to 23% in the rate of ocean-atmosphere CO_2 transfer were found. 55% of the concentrations corresponded to the high regime and 28% to slick zones and together with the EF were higher compared to other studies conducted in coastal and oceanic areas.

Keywords — Sea surface microlayer, surfactants, enrichment factor, estuaries.

1. INTRODUCCIÓN

La microcapa superficial del mar (SML por sus siglas en inglés) es una delgada capa situada en la superficie del océano en el límite océano-atmósfera con un espesor inferior a 1000 μm (Cunliffe *et al.*, 2013). Dicha capa está caracterizada por la acumulación de materia orgánica (Schneider-Zapp *et al.*, 2013), incluyendo sustancias disueltas con propiedades tensoactivas, también conocidas como surfactantes (en adelante SAS) y aerosoles orgánicos primarios (Wurl *et al.*, 2009; Mustaffa *et al.*, 2013; Engel y Galgani, 2016). Cuando los SAS presentes en la SML se hallan en concentraciones suficientemente altas y en condiciones de velocidades de viento bajas ($< 5\text{ms}^{-1}$) (Romano, 1996; Rahlff *et al.*, 2017), forman una película nanomolecular de unos 2-3 nm de grosor denominada *slick* (Gade *et al.*, 2006). Lo anterior, propicia el enriquecimiento de SAS en esta capa el cual es entendido como la proporción de SAS en la SML con respecto al agua subyacente (ULW por sus siglas en inglés, agua a 1m de profundidad) (Marshall y Burchard, 2005; Engel y Galgani, 2016).

Se ha comprobado que los procesos químicos, biológicos y físicos que tienen lugar en la SML (la acumulación de SAS, la productividad biológica, la difusión y mezcla turbulenta, entre otros) desempeñan un papel importante en el intercambio de materia aire-mar (Shinki *et al.*, 2012), dado que la acumulación de SAS en esta capa puede reducir la absorción oceánica de CO_2 (Tsai y Liu, 2003). Además, estudios *in situ* mostraron una reducción en la velocidad de transferencia del 62% en las zonas de *slick* (concentraciones de SAS mayores o iguales a $1000 \mu\text{g Teq L}^{-1}$) lo que implica la disminución de los flujos globales de CO_2 entre el océano y la atmósfera en un 19% (Mustaffa *et al.*, 2020). Los modelos climáticos estiman que en la década 2012-2021 la absorción oceánica de CO_2 fue del 26% de sus emisiones totales (Friedlingstein *et al.*, 2022), el flujo aire-mar de esta molécula y otros gases de efecto invernadero involucran a la SML, por lo que el conocimiento de esta capa permite aportar información para que los modelos climáticos incluyan sus efectos y su relación con escenarios climáticos futuros (Jenkinson *et al.*, 2018). Por lo anterior, el presente estudio se considera pertinente para sumar esfuerzos en la comprensión de procesos de interacción aire-mar en zonas costeras y estuarinas, y sus implicaciones en el clima del planeta.

En este sentido, Cunliffe *et al.* (2013) consideraron que estudios futuros deberían tener en cuenta los efectos de procesos costeros y estuarinos en la SML, puesto que, las aguas costeras tienden a incrementar la cantidad de SAS debido al aumento de la producción primaria y aporte

terrestre de sustancias húmicas (Schneider-Zapp *et al.*, 2013). Por lo que la SML de un estuario es un sistema específico debido a las descargas de sistemas fluviales, caracterizados por altos niveles de sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas (Zutić *et al.*, 1981; Zhang *et al.*, 2006).

Los SAS representan una importante fracción del conjunto de materia orgánica disuelta presente en el agua de mar (Wurl *et al.*, 2011). La materia orgánica marina se origina principalmente por la actividad del fitoplancton (Gašparović *et al.*, 2007; Žutić *et al.*, 1981), y por los aportes fluviales (Gašparović *et al.*, 2011). En zonas que se encuentran bajo la influencia de los ríos, el aumento de la actividad biológica conduce a un incremento de la producción de materia orgánica y a su vez la concentración de SAS (Coble, 2007). Sin embargo, pocos estudios han descrito la distribución de la concentración de SAS en un estuario tropical (Alsalahi *et al.*, 2014).

En el Caribe colombiano se encuentra el Golfo de Urabá considerado en términos de ecosistemas como un estuario estratificado (Córdoba-Mena *et al.* 2020), con altas tasas de sedimentación y con diversas fuentes de materia orgánica (García, 2007; Betancurth y Cañón, 2021). Estos aspectos, sumado a la abundancia y diversidad de fitoplancton descritos por Córdoba-Mena *et al.* (2020), principalmente en las zonas más influenciadas por el río Atrato, hacen que el Golfo de Urabá genere posiblemente condiciones particulares en la SML (Figura 1).

Las características del Golfo de Urabá como su ubicación geográfica, la materia orgánica aportada por ríos y manglares, su condición estuarina, la producción primaria y el aporte de sedimentos dada la expansión de la frontera agrícola (Blanco-Libreros, 2016), que incluye grandes plantaciones de banano y vertimiento de agroquímicos (Gómez, 2020), conforman un conjunto de aspectos relevantes en el proceso de estudio y entendimiento de la SML en este sistema. Con base a lo anterior y dado el rol de la SML en los ciclos biogeoquímicos y en los procesos de transferencia de gases océano-atmósfera que alteran el clima del planeta, se considera la siguiente pregunta de investigación:

¿Cómo varía la concentración y el enriquecimiento de SAS de la SML en el sistema estuarino del Golfo de Urabá, Caribe colombiano?

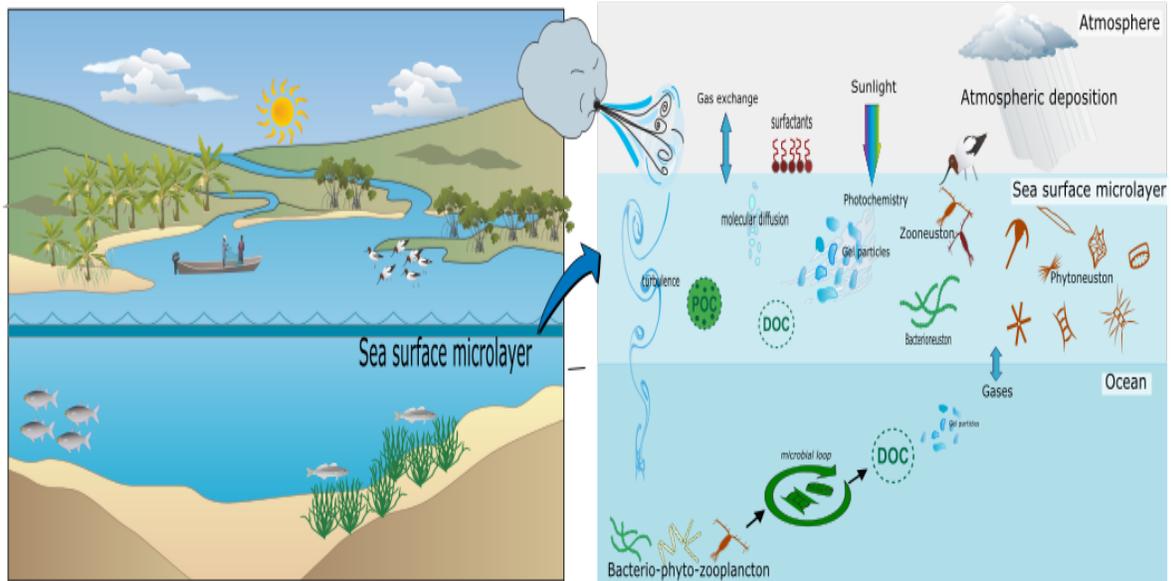


Fig. 1. Diagrama conceptual de la SML en el Golfo de Urabá, Caribe Colombiano

Nota: Modificado de Engel et al., 2017; Wurl et al., 2017.

1.1. Marco teórico

La SML es considerada como una capa de difusión entre el océano y la atmósfera que se encuentra ubicada en la superficie del océano (Engel y Galgani, 2016; Mustaffa *et al.*, 2020). Debido a su posición, esta capa está expuesta a la perturbación por diversos agentes físicos, entre ellos, está principalmente la velocidad de viento, mayor a 13 ms^{-1} (Broecker *et al.*, 1978) y el rompimiento de las olas (Wurl *et al.*, 2011), sin embargo, la SML tiene la capacidad de restablecerse rápidamente, en escala de tiempo de menos de un minuto (Cunliffe *et al.*, 2013). Esta capa se comporta como un sistema biogeoquímico y ecológico único (Engel y Galgani, 2016), con propiedades físicas y químicas distintas a las de la ULW (Cunliffe *et al.*, 2013; Wurl *et al.*, 2011; 2017; Engel *et al.*, 2017). La SML es un microhábitat de gran importancia para diversas especies de microorganismos (neuston), larvas e incluso huevos de peces (Hardy, 1982; Wurl y Obbard, 2004). Los microorganismos, especialmente el bacterioneuston, cumplen un rol fundamental en la SML, puesto que sus actividades metabólicas propician procesos biogeoquímicos como los ciclos de la materia orgánica, el intercambio de gases océano-atmósfera y la degradación de contaminantes. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), hidrocarburos clorados, compuestos organoestánicos, microplásticos y metales pesados son contaminantes que se acumulan en la SML y pueden estar enriquecidos con respecto a la ULW. Sin embargo, las altas

concentraciones de estos generalmente están asociadas a zonas costeras cercanas a áreas altamente urbanizadas e industrializadas donde existe aporte directo de dichas sustancias (Cunliffe *et al.*, 2013; Cunliffe y Wurl, 2014; Wurl y Obbard, 2004; Wurl *et al.*, 2017).

Entre los compuestos químicos que se acumulan en la SML se encuentran los SAS y son los más relevantes en los procesos de intercambio de gases entre el océano y la atmósfera (Salter *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2018; Mustaffa *et al.*, 2020). Los SAS son un grupo de compuestos que tienen una composición química específica de sus moléculas, los constituyen una parte soluble en medio polar (hidrófila) y otra soluble en medio no polar (hidrófoba) (Figura 1; Jenkinson *et al.*, 2018; Olkowska *et al.*, 2014). Además, los SAS reducen la tensión superficial y afectan la solubilidad de otros compuestos en el océano, los cuales influyen la acumulación de contaminantes en la SML (Laha *et al.*, 2009). Contaminantes como HAP se vuelven más solubles en el océano en la presencia de surfactantes, dejando una alta toxicidad en el ambiente marino (Cincinelli *et al.*, 2001).

Entre los procesos físicos que intervienen en la acumulación de SAS en la SML están incluidos la difusión, la mezcla turbulenta y el transporte por burbujas ascendentes y partículas flotantes. Factores como la magnitud y la dirección del viento, las mareas, la cizalladura de las corrientes, surgencias y ondas internas modulan las concentraciones de SAS a escalas que pueden ir desde pocos metros a kilómetros (Engel *et al.*, 2017; Liss *et al.*, 2005; Wurl *et al.*, 2011).

Los SAS en la SML están presentes en aguas marinas y costeras, se originan a partir de materia orgánica de fuentes marinas por exudación del fitoplancton (Žutić *et al.* 1981; Cunliffe *et al.*, 2013) y terrestres por escorrentía de los ríos. También son considerados como fuente de SAS, los aportes antropogénicos de compuestos orgánicos sintéticos (Drozdowska *et al.*, 2017). Además, Alsalahi *et al.* (2014) mostraron que la hojarasca fresca y descompuesta proveniente de los ecosistemas de manglar son una fuente local de SAS que contribuyen al incremento de concentraciones de estos compuestos de origen natural.

Los SAS modifican las propiedades de la SML y forman una capa de difusión viscosa que retarda los procesos de intercambio de gases (Wurl *et al.*, 2019; Mustaffa *et al.*, 2020). La alta acumulación de estos compuestos en la superficie crea una película marina biogénica llamada *slick*, que amortigua las olas a pequeña escala y su manifestación superficial resultante aparece como una mancha lisa y aceitosa que puede ser visible incluso desde una imagen de satélite (Wurl *et al.*, 2011; Engel *et al.*, 2017; Whitney *et al.*, 2021), aumentando así, el espesor de la SML (Romano y

Marquet, 1991). Esta delgada capa proporciona un hábitat de cría para diversas comunidades de plancton (Marshall y Burchardt, 2005), y se ha llegado a encontrar en zonas de *slicks* más de 100 especies de larvas de peces de importancia comercial y ecológica (Whitney *et al.*, 2021).

Dado que la concentración de SAS depende de la cantidad de materia orgánica disponible y que los sistemas estuarinos y deltaicos son altamente productivos y reciben materia orgánica de varias fuentes (Alsalahi *et al.*, 2014), estos sistemas se consideran de suma importancia por su rol en la composición de la SML. Los estuarios son entornos costeros vitales que constituyen una de las zonas del planeta con mayor productividad biológica, existen como puentes entre el agua dulce procedente del drenaje de la tierra y la mezcla de agua del océano (Kennish, 2002; Statham, 2012) lo que hace que estos ecosistemas sean importantes en términos de ciclos biogeoquímicos, debido al alto contenido de nutrientes y sustancias orgánicas que ingresan a ellos.

El ecosistema estuarino del Golfo de Urabá está influenciado por varios ríos, especialmente el Atrato cuya cuenca se encuentra localizada en la zona del Chocó biogeográfico, una de las zonas de mayor precipitación en el planeta (Poveda *et al.*, 2014) y con un caudal de $2421 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ es considerado el segundo mayor caudal para el Mar Caribe (Urrego *et al.*, 2014), formando en su desembocadura un sistema deltaico considerado como un gran delta tropical (Riascos y Blanco-Libreros, 2019). El río León, asociado a las zonas bananeras de Urabá, es otro río de gran relevancia al sur del Golfo de Urabá debido a sus aportes de sedimento (Blanco-Libreros, 2009) y vertimiento de agroquímicos asociados a los cultivos de banano y plátano presentes en la cuenca de drenaje de este río (Gómez, 2020). Finalmente, cabe resaltar que el Golfo de Urabá posee en sus alrededores diferentes especies de manglar a lo largo de la costa con una cobertura estimada en 49.8 km^2 (Blanco *et al.*, 2012), lo que representa una fuente notable de materia orgánica al sistema acuático, que incluye las sustancias húmicas derivadas de las hojas de mangle (Gonzalez-Farias y Mee, 1988), condicionantes para postular que este estuario sea una fuente de SAS. Por tanto, dadas las características del Golfo de Urabá, se hace importante conocer la influencia de la concentración de SAS en la SML de este sistema estuarino.

1.2. Hipótesis

En el sistema estuarino del Golfo de Urabá en el Caribe colombiano la concentración de SAS en la SML es mayor en estaciones con influencia fluvial con respecto a las estaciones con más dominio oceánico.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Determinar la distribución de la concentración y enriquecimiento de SAS en la SML en un sistema estuarino tropical y su posible relación con los aportes fluviales.

1.3.2. Objetivos específicos

Analizar la concentración de SAS en la SML de un estuario tropical y su relación con el aporte fluvial.

Comparar la concentración de SAS entre una zona con mayor influencia fluvial y otra con mayor dominio oceánico.

Evaluar el enriquecimiento de SAS en la SML de un estuario tropical del Caribe colombiano.

Analizar la relación de SAS y enriquecimiento de SAS en la SML con la velocidad del viento y salinidad.

2. AREA DE ESTUDIO Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio

El presente trabajo fue realizado en el Golfo de Urabá, localizado en el límite suroriental del Caribe colombiano, cerca de Panamá (Figura 2). El Golfo de Urabá es un cuerpo de agua semicerrado de aproximadamente 2000 km². El clima de esta región se ve influenciado por la migración de la Zona de Convergencia Intertropical, dando lugar a dos épocas climáticas, una

época seca de diciembre a abril y una época húmeda de mayo a noviembre (Chevillot *et al.*, 1993). Entre dichas épocas varían los parámetros fisicoquímicos (Córdoba-Mena *et al.*, 2020) y la dirección e intensidad de los vientos, que tienen un promedio diario entre 3.5 y 3.8 ms⁻¹ durante época seca y 2.2 ms⁻¹ durante época húmeda (Montoya-Jaramillo, 2010). Sin embargo, estas épocas climáticas pueden verse interrumpidas en distintas regiones del planeta, incluyendo el Golfo de Urabá, debido a los eventos climáticos interanuales como El Niño-Oscilación del Sur (ENOS), especialmente la fase cálida (El Niño) y la fase fría (La Niña), que imprimen gran variabilidad climática en las zonas tropicales, puesto que inducen a patrones de circulación atmosférica atípicas, que generan cambios en la precipitación, los caudales de los ríos, la salinidad y temperatura superficial del mar (Hoyos *et al.*, 2013; Salas *et al.*, 2020; Serna *et al.*, 2018).

Los estuarios se caracterizan por el gradiente de salinidad desde el mar abierto hasta el estuario protegido, y hasta el río que aporta agua dulce (Elliott y McLusky, 2002). Dicho gradiente salino se ve reflejado en sistemas estuarinos como el golfo de Urabá donde Córdoba-Mena *et al.* (2020) realizaron una clasificación con base en mediciones *in situ* y, a partir del cual, teniendo en cuenta solo los primeros 2 metros de profundidad, se basa el presente estudio para categorizar el estuario en dos zonas; la primera con valores de salinidad que oscilaron entre 1.0 y 18.0 la cual fue denominada zona fluvial, debido a la marcada influencia fluvial y la segunda, con salinidad de 18.0 a 34.0, con una mayor influencia del Mar Caribe, zona marina.

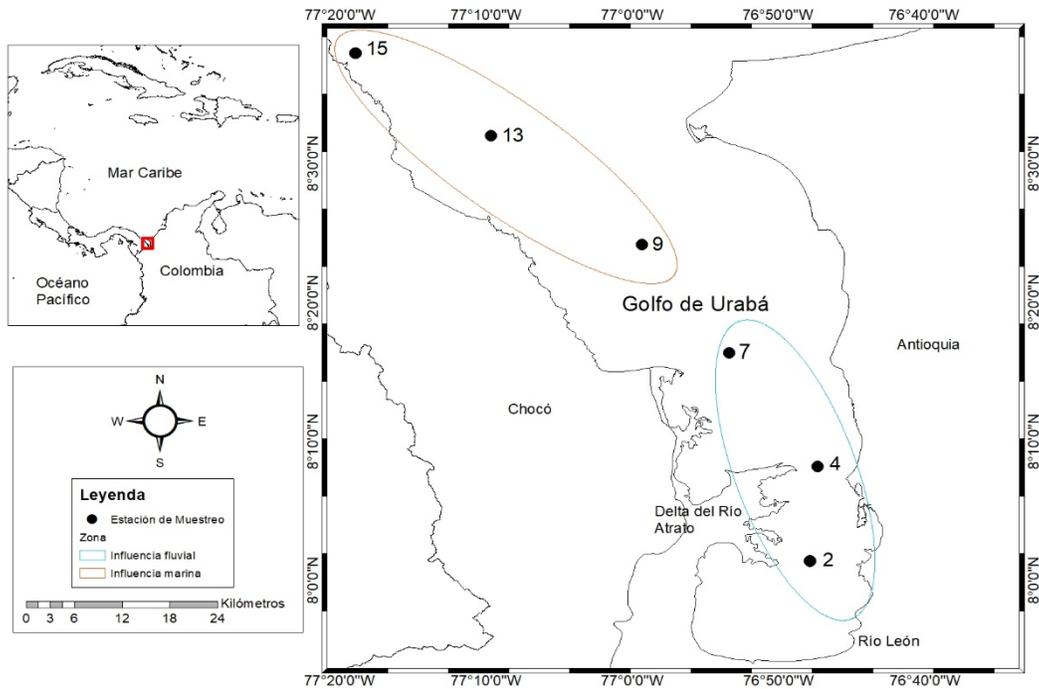


Fig. 2. Localización del área de estudio y los puntos de muestreo en el Golfo de Urabá, Mar Caribe colombiano. Las estaciones de muestreo están divididas en dos zonas: zona marina y zona fluvial, de acuerdo con su influencia de agua dulce. El color azul representa las estaciones con influencia de agua dulce: el color rojo, las oceánicas

2.2. Toma de muestras

Para llevar a cabo el presente trabajo, se colectaron muestras de la SML y ULW en seis estaciones de muestreo a lo largo del Golfo de Urabá que hacen parte de la expedición de TARENA (2021-2022) (Contreras-Fernández *et al.*, 2022), en dos fechas correspondientes a épocas climáticas diferentes, 4 de agosto del 2021 (época húmeda) y 3 de abril del 2022 (época seca), en el primer muestreo se obtuvieron dos muestras por estación mientras que, en el segundo, se optó por realizar una sola medición, al recibir las recomendaciones propuestas por el laboratorio que realizó el análisis de las muestras basadas en la metodología empleada (Ribas-Ribas *et al.*, 2018), que contempla la variabilidad a pequeña escala, tanto espacial como temporal de las concentraciones de sustancias orgánicas en la SML (Mustaffa *et al.*, 2017; Ribas-Ribas *et al.*, 2017).

Además, se obtuvieron datos de salinidad y temperatura superficial del mar mediante un CTD en cada estación y datos de velocidad del viento de la estación meteorológica de la Dirección General Marítima (Dimar) en Turbo-Antioquia, para los dos días de campaña. Para recolectar las muestras de SML se usó el método de la placa de vidrio (glass plate) (Harvey y Burzell, 1972), que

consistió en introducir verticalmente a través de la superficie del mar una placa de 20 x 31 cm, la cual fue retirada a una velocidad aproximada de 20 cms-1. La película superficial y la capa de agua que se adhiere a la placa fueron removidas de ambos lados con un limpia parabrisas de neopreno, este procedimiento se repitió hasta recolectar aproximadamente 120 mL de muestra (Harvey y Burzell, 1972; Mustaffa *et al.*, 2013; Cunliffe y Wurl, 2014). Para cada estación de muestreo, la placa de vidrio fue purgada con ethanol y se sumergió y limpió con el limpiaparabrisas al menos cuatro veces antes de empezar la recolección de la muestra, con el fin de eliminar los restos de las soluciones de la limpieza usadas.

Posteriormente, se obtuvieron muestras de ULW a 1 m de profundidad utilizando una botella Van Dorn. Tanto las muestras de la SML como de la ULW fueron envasadas en botellas de polipropileno (PP) ámbar (Cunliffe y Wurl, 2014) y se conservaron refrigeradas por medio de una nevera portátil y gel refrigerante hasta su llegada al laboratorio de la Universidad de Oldenburgo en Alemania, donde las muestras fueron procesadas. La concentración de SAS en la SML y en la ULW fueron medidas por voltametría alterna usando un VA Stand 747 (Metrohm, Suiza) con un electrodo de mercurio de gota colgante (Ćosović y Vojvodić, 1998). Se utilizó una técnica de adición estándar, en la que el estándar fue el surfactante no iónico Triton X-100 (Sigma Aldrich, Alemania) (Cosovic y Vojvodic, 1998). La concentración del surfactante se expresa como la concentración equivalente del Tritón X-100 adicional ($\mu\text{g Teq L}^{-1}$). Se tomaron réplicas de cada muestra original, es decir, se hizo repetición por submuestreo con el objetivo de disminuir el error estándar del resultado del análisis.

Y a partir de la concentración de SAS se evaluó el factor de enriquecimiento en la SML (EF por sus siglas en inglés) que está dado por la ecuación 1:

$$EF = \frac{X_{SML}}{X_{ULW}} \quad (1)$$

Donde X_{SML} , es la concentración de SAS en la SML, y X_{ULW} es la concentración de SAS en ULW (Ćosović y Vojvodić, 1998; Rahlff *et al.*, 2021).

De acuerdo con Cunliffe y Wurl (2014) el espesor de la SML muestreado h (μm) se calculó a partir de la ecuación 2:

$$h = \frac{10^4 \cdot V}{A \cdot N} \quad (2)$$

donde V es el volumen de muestra (cm³), A es el área de la placa sumergida (suma del área de ambos lados; cm²) y N es el número de inmersiones por muestra.

2.3. Análisis de datos

El análisis estadístico fue realizado mediante el software estadístico Rstudio versión 4.2.1 (R Core Team, 2022). Para validar los supuestos de normalidad y homocedasticidad se utilizó la prueba estadística de Shapiro-Wilk y la prueba de Bartlett, respectivamente.

Teniendo en cuenta la clasificación realizada por Cordoba *et al.* (2020) para el Golfo de Urabá de acuerdo con la salinidad, en este estudio se categorizó el estuario en dos zonas; fluvial y marina. Debido a la alta variabilidad que posee la concentración de SAS en la SML, el duplicado tomado durante la primera campaña de muestreo fue analizado como replicas, provenientes de la misma estación, así que, para cada zona se incluyeron en el análisis un total de 9 datos de concentración de SAS en la SML y ULW. Para determinar si existían diferencias en la concentración de SAS entre las dos zonas, se usó la prueba U de Mann-Whitney para las muestras de SML, y la prueba t de Student para las de ULW. Para determinar si había diferencias significativas en la concentración de SAS encontrados en la SML y la ULW y si la concentración de dichos compuestos era significativamente mayor en la SML, es decir que esta capa se encontraba enriquecida con respecto a la ULW se usó la prueba de U de Mann-Whitney, esta misma prueba fue usada para determinar si el enriquecimiento y el espesor era diferente entre zonas y para evaluar si existían diferencias entre campañas de muestreo. Finalmente, para conocer la relación entre los parámetros oceanográficos (salinidad y velocidad del viento) con la concentración de SAS y el enriquecimiento de la SML, se utilizó la correlación de Spearman.

3. RESULTADOS

No se encontraron diferencias significativas en la concentración de SAS entre la zona fluvial y la zona marina en el sistema estuarino del golfo de Urabá, los procesos de acumulación de SAS en la zona fluvial no son lo suficientemente mayores que en la zona marina como para

imprimir diferencias estadísticas. Aunque no se encontraron diferencias entre zonas, sí se evidenció que existen diferencias significativas entre la concentración de SAS en la SML con respecto a la ULW, lo que indica que la acumulación de SAS se comporta de manera diferente en cada capa.

3.1. Parámetros oceanográficos

Los datos sobre la salinidad, temperatura y densidad de la superficie del mar, en sus primeros 2 metros de profundidad, se muestran en la Figura 3. En el muestreo de agosto de 2021, la capa de agua superficial con menor salinidad (color azul), tiene un grosor menor y por lo tanto es menos profunda en comparación con la registrada en el muestreo de abril de 2022, además, esta última se distribuye más hacia el norte que la primera, lo que le posibilita alcanzar una mayor expansión en esta dirección. La salinidad superficial dentro del estuario se encontró en el rango de 1.0 a 33.7 (Tabla 1), con una media de 16.9 ± 10.7 . La salinidad de la SML en la zona fluvial fue ligeramente mayor en agosto de 2021 (9.8 ± 6.42) que en abril de 2022 (3.3 ± 1.2). Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas en la salinidad obtenida en la zona fluvial durante las dos mediciones ($p=0.074$), siendo estas realizadas en épocas climáticas contrastantes. A diferencia de la zona fluvial, en la zona marina, la salinidad de la SML fue mayor en abril de 2022 (26.6 ± 2.0) que en agosto de 2021 (25.8 ± 4.7), aunque no se hallaron diferencias estadísticamente significativas entre campañas de muestreo ($p = 0.745$).

Tabla 1. RESUMEN DE PARÁMETROS DE CAMPO Y CONCENTRACIONES DE SAS EN LA MICROCAPA SUPERFICIAL DEL MAR (SML) Y EL AGUA SUBYACENTE (ULW) DEL GOLFO DE URABÁ, CARIBE COLOMBIANO. Zona, campaña de muestreo (Camp); agosto de 2021 (Ag.2021) y abril de 2022 (Abr.2022), estación (Est), concentración de surfactantes En ULW ($\mu\text{g Teq L}^{-1}$) (SAS ULW), salinidad ULW (Sal ULW), concentración de surfactantes en la SML ($\mu\text{g Teq L}^{-1}$) (SAS SML), salinidad en la SML (Sal SML), espesor de la SML (μm), factor de enriquecimiento (EF), velocidad del viento (ms^{-1})

| Zona | Camp | Est | SAS ULW | Sal ULW | SAS SML | Sal SML | Espesor | EF | Viento |
|---------|----------|-----|------------------|---------|-----------------------------------|---------|---------|------------|------------|
| Fluvial | Ag.2021 | 2 | 279.2 \pm 10.1 | 12.1 | 922.8 \pm 6.1 | 12.6 | 48 | 3.3 | 6.6 |
| Fluvial | Ag.2021 | 2 | 270.9 \pm 3.0 | 12.2 | 2652.9\pm14.4 | 12.3 | 49 | 9.8 | 6.6 |
| Fluvial | Abr.2022 | 2 | 35.4 \pm 28.8 | 3.6 | 264.2 \pm 2.8 | 2.8 | 89 | 7.5 | 6.3 |
| Fluvial | Ag.2021 | 4 | 348.9 \pm 19.7 | 4.6 | 1064 \pm 90.9 | 1 | 51 | 3.1 | 6.3 |
| Fluvial | Ag.2021 | 4 | 319.4 \pm 21.7 | 4.6 | 759.3 \pm 7.9 | 1.1 | 51 | 2.4 | 6.3 |

| | | | | | | | | | |
|---------|----------|----|-------------------|------|------------------|------|----|-------------|------------|
| Fluvial | Abr.2022 | 4 | 27.5±46.6 | 2.1 | 791.2±10.6 | 2.1 | 64 | 28.8 | 4.1 |
| Fluvial | Ag.2021 | 7 | 314.9±17.1 | 13 | 848.5±6.9 | 17 | 60 | 2.7 | 5.5 |
| Fluvial | Ag.2021 | 7 | 229.7±0.4 | 16 | 671.3±6.9 | 15.1 | 57 | 2.9 | 5.5 |
| Fluvial | Abr.2022 | 7 | 168.4±7.6 | 5.1 | 511.6±3.9 | 5.1 | 71 | 3 | 4.1 |
| Marina | Ag.2021 | 9 | 179.8±10.2 | 20.6 | 1710.3±4.2 | 23.6 | 52 | 9.5 | 4.8 |
| Marina | Ag.2021 | 9 | 116.7±4.4 | 23.5 | 668.4±11.5 | 23.9 | 52 | 5.7 | 4.8 |
| Marina | Abr.2022 | 9 | 73.1 ±7.9 | 29.7 | 247.1±2.2 | 25.8 | 68 | 3.4 | 4 |
| Marina | Ag.2021 | 13 | 269.3±21.9 | 21.6 | 1328.9±12.7 | 21.3 | 50 | 4.9 | 1.9 |
| Marina | Abr.2022 | 13 | 99.9±7.4 | 24.6 | 301±6.8 | 24.7 | 67 | 3 | 4 |
| Marina | Ag.2021 | 13 | 151.8±14.0 | 21.8 | 873.6±7.3 | 21.1 | 50 | 5.8 | 1.9 |
| Marina | Ag.2021 | 15 | 590.5±12.7 | 33.7 | 2079.9±15.1 | 32.4 | 78 | 3.5 | 1.3 |
| Marina | Ag.2021 | 15 | 89.2±2.4 | 33.7 | 444.3±5.2 | 32.3 | 50 | 5 | 1.3 |
| Marina | Abr.2022 | 15 | 146.4±9.4 | 29 | 454.9±1.9 | 29.4 | 71 | 3.1 | 0.9 |

La salinidad en la ULW, para el caso de la zona fluvial fue significativamente mayor en agosto de 2021 (10.4 ± 4.3) que en abril de 2022 (3.6 ± 1.2) ($p=0.015$). Por su parte, en la zona marina, la ULW presentó mayor salinidad en abril 2022 (27.8 ± 2.2) que en agosto de 2021 (25.8 ± 5.6) (Figura 3). Sin embargo, esta diferencia no fue estadísticamente significativa ($p=0.267$). Finalmente, aunque el promedio de salinidad en la SML (16.9 ± 10.7) fue ligeramente menor que en la ULW (17.3 ± 10.4) no se encontraron diferencias significativas entre dichas capas ($p=0.548$).

La temperatura superficial, en los primeros 2 metros de profundidad, no presentó cambios significativos entre las mediciones, ni entre zonas. En la zona fluvial, el valor promedio de temperatura fue 29.8 ± 0.6 y 28.7 ± 0.2 °C en la zona marina, presentando poca variación dentro del estuario. La densidad media, en la zona fluvial, fue de $2.5 \pm 5.0 \text{ kgm}^{-3}$ mientras que, en la zona marina, fue de $16.6 \pm 2.5 \text{ kgm}^{-3}$, lo que refleja que la densidad está influenciada principalmente por la salinidad, la cual es mayor en la zona oceánica.

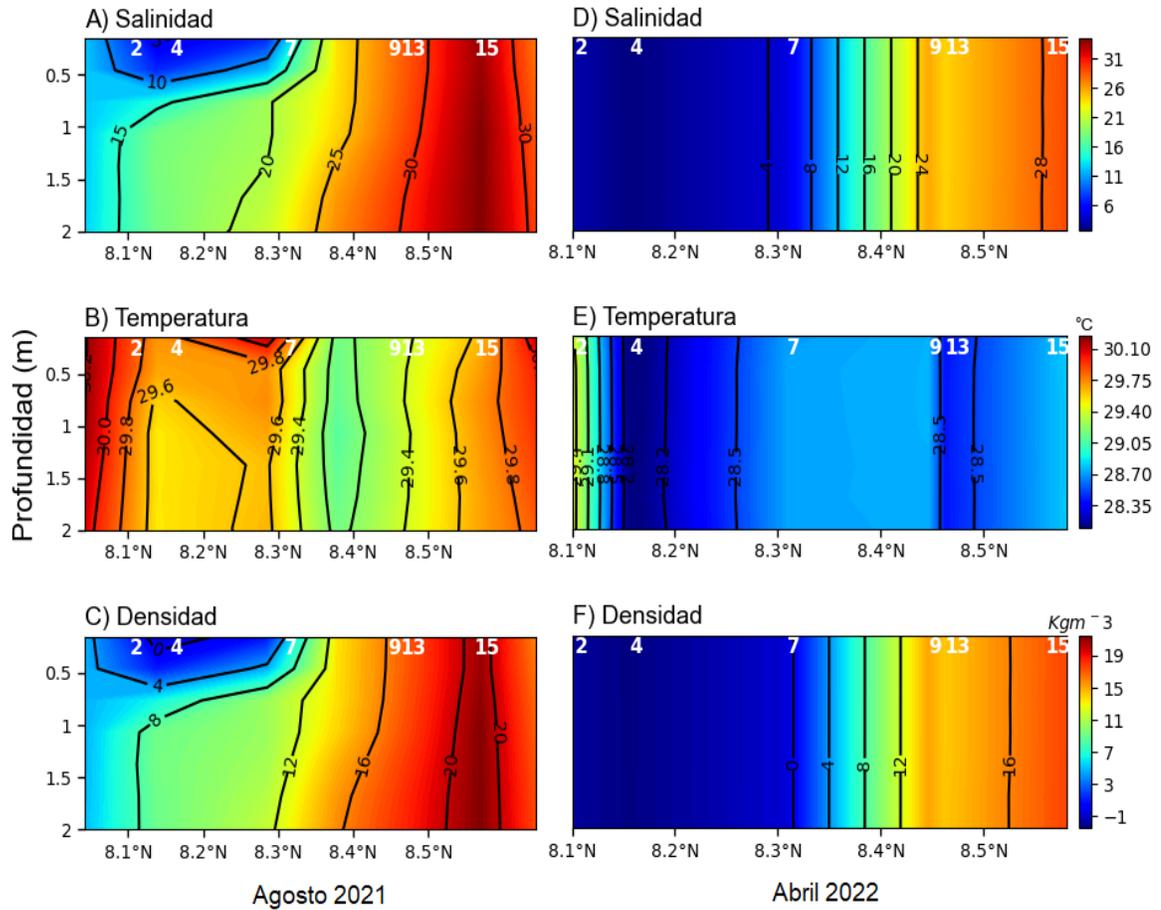


Fig. 3. Parámetros oceanográficos en el Golfo de Urabá, Caribe Colombiano. Salinidad: agosto 2021 (A), abril 2022 (D); temperatura: agosto 2021 (B), abril 2022 (E); densidad: agosto de 2021 (C), abril 2022 (F).

La velocidad del viento osciló entre 0.9 y 6.6 ms^{-1} con una media de $4.2 \pm 1.9 \text{ ms}^{-1}$ (Figura 4). Se presentaron velocidades de viento ligeramente mayores, en agosto de 2021 ($4.4 \pm 2.1 \text{ ms}^{-1}$) que en abril de 2022 ($3.9 \pm 1.6 \text{ ms}^{-1}$). Además, con respecto a las zonas, la velocidad del viento que se presentó durante las mediciones en la zona fluvial alcanzó valores significativamente mayores ($5.7 \pm 0.94 \text{ ms}^{-1}$) que en la zona oceánica ($2.7 \pm 1.5 \text{ ms}^{-1}$) ($p=0.001$, Tabla 1).

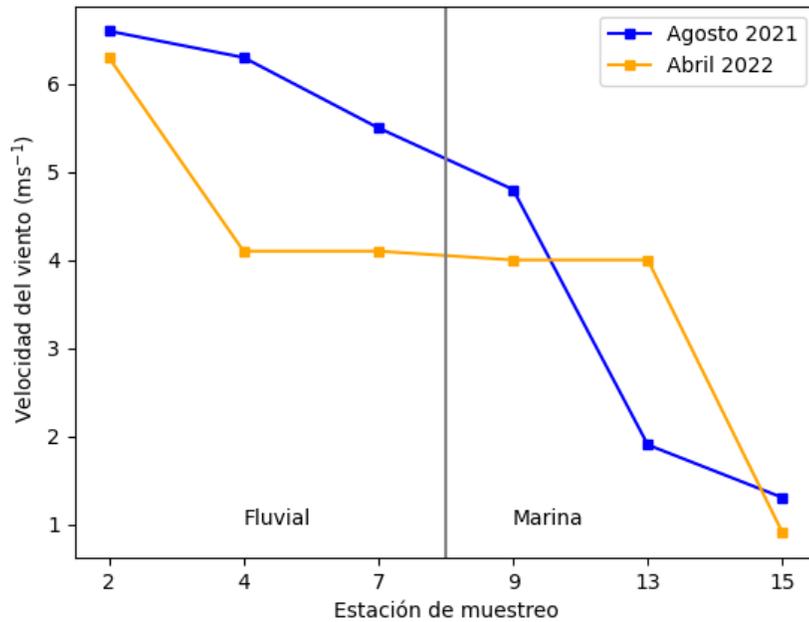


Fig. 4. Velocidad del viento de la estación meteorológica de la Dirección General Marítima (Dimar) en Turbo-Antioquia, para los dos días de campaña en horas correspondiente al muestreo realizado por cada estación. la línea gris indica la división entre la zona fluvial y la zona marina.

3.2. Surfactantes

La concentración de SAS en la SML y ULW se muestran en la Figura 5 y enlistan en la Tabla 1. El valor máximo en la SML fue de $2652.9 \mu\text{g Teq L}^{-1}$, correspondiente a la estación 2 en la zona fluvial, mientras que la menor concentración se registró en la estación 9, zona marina, con un valor de $247.1 \mu\text{g Teq L}^{-1}$ (Figura 5A). En el sistema estuarino del golfo de Urabá, las concentraciones de SAS en la SML fueron significativamente mayores que en la ULW, en la primera capa se registró una concentración promedio de $921.9 \pm 632.9 \mu\text{g Teq L}^{-1}$, mientras que en la segunda fue de $206.7 \pm 138.3 \mu\text{g Teq L}^{-1}$, ($p < 0.001$, Figura 5A). Sin embargo, no hubo diferencias entre la SML en las dos zonas, la SML en la zona fluvial y marina presentaron valores medios de 942.8 ± 643.3 y $900.9 \pm 621.6 \mu\text{g Teq L}^{-1}$ respectivamente, por lo que no se hallaron diferencias significativas en la SML de las dos zonas. Un comportamiento similar se observó en la ULW, que presentó concentraciones de SAS de 221.6 ± 113.2 y $190.7 \pm 151.8 \mu\text{g Teq L}^{-1}$ en la zona fluvial y marina respectivamente (Figura 5A).

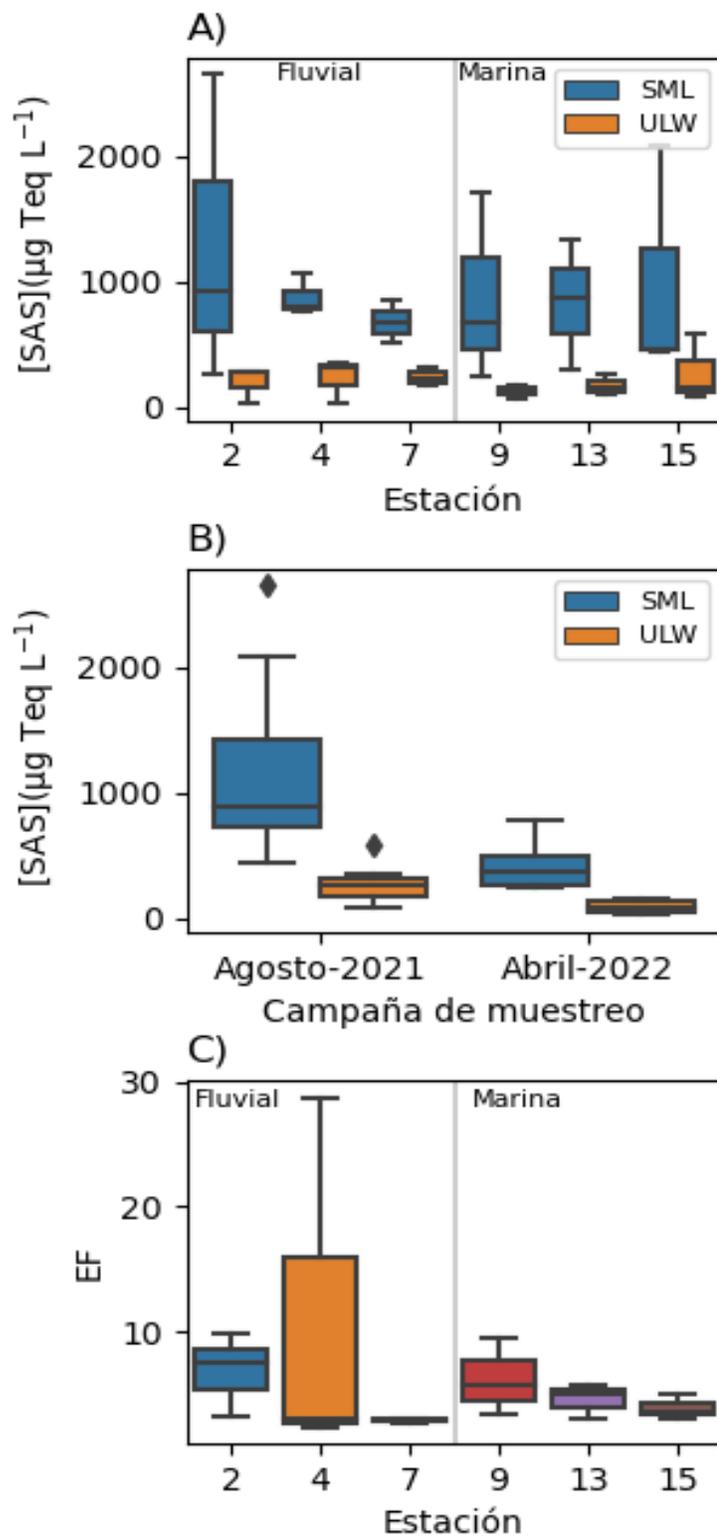


Fig. 5. Concentración de SAS en la SML y la ULW por estación (A), entre campañas de muestreo (B) y factor de enriquecimiento por estación (C).

La concentración de SAS en la SML para el muestreo de agosto de 2021 fue significativamente mayor que en abril de 2022 ($p=0.003$, Figura 5B), con valores de $1168.7\pm632.6 \mu\text{g Teq L}^{-1}$ y $428.3\pm189.4 \mu\text{g Teq L}^{-1}$ respectivamente. De igual manera, en la ULW la concentración de SAS en la primera campaña de muestro fue significativamente mayor que en la segunda ($p=0.003$, Figura 5B). Por otra parte, no se hallaron correlaciones significativas entre la concentración de SAS con la velocidad del viento ($p= 0.35$, $R= 0.23$, Figura 6A) y la concentración de SAS con la salinidad ($p= 0.42$, $R= -0.17$, Tabla 2, Figura 6B).

El EF mostró que la SML se encuentra enriquecida en todas las estaciones de muestreo (Tabla 1, Figura 5C), puesto que sus concentraciones de SAS fueron significativamente mayores que en la ULW ($p<0.001$, Figura 5A). Además, se halló que el enriquecimiento fue ligeramente mayor en la zona fluvial 7.0 ± 8.0 , con respecto a la zona marina 4.9 ± 1.9 , pero estas diferencias no fueron significativas entre zonas ($p= 0.193$), ni entre campañas de medición ($p= 0.47$). Los valores máximo y mínimo, con enriquecimientos de 28.8 y 2.4 respectivamente, se dieron en la estación 4, perteneciente a la zona fluvial, aunque en campañas de muestro diferentes (Tabla 1). Finalmente, se obtuvo que el enriquecimiento de SAS no presentó una correlación significativa con la salinidad ($p= 0.7986$, $R= 0.06$, Figura 6D), ni con la velocidad del viento ($p= 0.7714$, $R= -0.07$, Tabla 2, Figura 6C).

Tabla 2. Correlaciones de salinidad y velocidad del viento (ms^{-1}) con enriquecimiento de surfactantes (EF) y concentración de SAS $\mu\text{g Teq L}^{-1}$ (SAS)

| Correlación de Spearman | p-value | R |
|---------------------------------|----------------|----------|
| $\alpha=0.05$ | | |
| Salinidad-EF | 0.80 | 0.06 |
| Salinidad-SAS | 0.49 | -0.17 |
| Velocidad del viento- EF | 0.77 | -0.07 |
| Velocidad del viento-SAS | 0.35 | 0.234 |

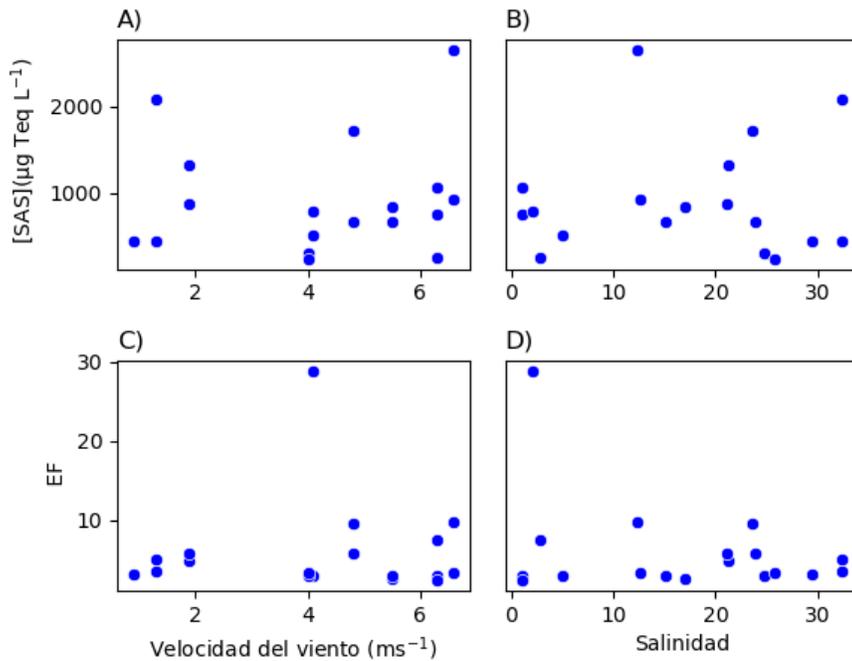


Fig. 6. Relación entre concentración de SAS con velocidad del viento (A) y salinidad (B), relación entre el factor de enriquecimiento con velocidad del viento (C) y salinidad (D).

Por otra parte, el espesor de la SML osciló en el rango de 48 a 89 μm con una media de $60 \pm 12 \mu\text{m}$. En las zonas marina y fluvial el valor promedio fue similar, $60 \pm 12 \mu\text{m}$ y $60 \pm 11 \mu\text{m}$ respectivamente, sin embargo, entre campañas de medición hubo diferencias significativas ($p=0.004$), puesto que, fue mayor el espesor en abril de 2022 ($72 \pm 8 \mu\text{m}$) que en agosto de 2021 ($54 \pm 8 \mu\text{m}$), presentando un comportamiento entre muestreos inverso al de la concentración de SAS en la SML, pues esta fue mayor en agosto de 2021.

4. DISCUSIÓN

4.1. Parámetros oceanográficos

Nuestros resultados mostraron que la salinidad fue mayor en el muestreo de agosto 2021 (época húmeda) que en abril 2022 (época seca), tanto en la zona fluvial como en la zona marina. La salinidad superficial en el Golfo de Urabá está modulada principalmente por los cambios en el caudal de los ríos, junto a las variaciones periódicas de la velocidad y dirección del viento y su

impacto en la circulación superficial (Bernal *et al.*, 2005; Chevillot *et al.*, 1993; Escobar, 2011; Montoya y Toro, 2006; Montoya *et al.*, 2017). Este es el comportamiento habitual de la salinidad en el Golfo de Urabá debido a la acción del viento (García, 2007; Montoya-Jaramillo, 2010), y dicha distribución de la salinidad se mantuvo incluso bajo la influencia de La Niña. Esta es la fase fría del ENOS que induce a cambios en los patrones de circulación atmosférica (Fang *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2022) y tiene como consecuencia el aumento de las precipitaciones en zonas tropicales y, por tanto, en los caudales de los ríos al noroccidente de Colombia (Hoyos *et al.*, 2013; Riascos y Blanco-Libreros 2019; Salas *et al.*, 2020; Serna *et al.*, 2018).

El Golfo de Urabá presentó un marcado gradiente salino que posee los mayores valores (33.7) en la zona norte del estuario, donde la influencia del Mar Caribe es acentuada y disminuye hacia el interior (1.0), donde predomina la influencia de los ríos, dicho comportamiento lo sigue a su vez, la densidad, la cual se mostró influenciada principalmente por la salinidad, y alcanzó a tomar valores de -2.27 kgL^{-1} en la zona fluvial a $30.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Debido a la variación estacional en el Golfo de Urabá, la capa superficial menos salina alcanza mayor espesor en la época seca en comparación con la húmeda y, por lo tanto, los volúmenes de agua dulce en esta época son mayores. Lo anterior, se debe principalmente al cambio en la dirección de los vientos alisios, pues los vientos del norte en la época seca bloquean la salida del agua dulce, mientras que los vientos del sur en la época húmeda posibilitan su salida y mezcla más rápida (García, 2007; Chevillot *et al.*, 1993; Escobar, 2011; Montoya-Jaramillo, 2010).

Wurl *et al.* (2019) hallaron que la SML es más salina que la masa de agua subyacente en el Pacífico tropical, a pesar de que en esta región el flujo de agua dulce que entra y sale del océano está dominado por las precipitaciones y no por la evaporación. Sin embargo, para nuestro estudio, aunque no se presentaron diferencias estadísticamente significativas, la salinidad media en la SML, fue ligeramente menor que en la ULW, lo que podría estar relacionado a los factores que condicionan la salinidad en el Golfo de Urabá (Bernal *et al.*, 2005; Chevillot *et al.*, 1993; Escobar, 2011; Montoya y Toro, 2006; Montoya *et al.*, 2017), siendo principalmente los aportes de agua dulce de los ríos que descargan en dicho estuario y el posible efecto de La Niña.

La velocidad del viento en el Golfo de Urabá también varió entre campañas de medición y alcanzó el valor promedio de velocidad del viento global de 6.6 ms^{-1} (Archer y Jacobson, 2005) y de acuerdo con los regímenes descritos por Mustaffa *et al.* (2017) para el estudio de la SML, se encuentran en el rango de bajos ($0.0\text{--}2.0 \text{ ms}^{-1}$), moderados ($2.0\text{--}5.0 \text{ ms}^{-1}$) y altos ($5.0\text{--}10 \text{ ms}^{-1}$).

Cabe destacar que, el viento junto a la producción primaria juega un rol crucial en el enriquecimiento de SAS en la SML (Wurl *et al.*, 2011). Sin embargo, algunos autores mencionan que la velocidad del viento no es el único factor que modula la velocidad de transferencia de gases océano-atmósfera para aguas naturales y deben ser tenidas en cuenta otras variables, entre las cuales se encuentra la presencia de SAS (Broecker *et al.*, 1978; Pereira *et al.*, 2018; Ribas-Ribas *et al.*, 2018; Mustaffa *et al.*, 2020). Adicionalmente, la SML se mantiene estable a velocidades de viento de 6.6 ms^{-1} (Wurl *et al.*, 2011) y los valores medios diarios en el Golfo para la época seca oscilan entre entre 3.5 y 3.8 ms^{-1} (Montoya-Jaramillo, 2010) lo que indica que, posiblemente, los vientos no sean la variable que más influya en la estabilidad de la SML en el Golfo de Urabá.

4.2. Surfactantes

Tabla 3. Concentración de SAS y el factor de enriquecimiento (EF) en la SML y la ULW hallados en el presente estudio y otros estudios. Modificado de Penezic *et al.* (2022)

| Lugar | Método | Espesor SML (μg) | SAS ($\mu\text{g Teq L}^{-1}$) | | EF | Referencia |
|---|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | | | SML | ULW | | |
| Mar Caribe, Golfo de Urabá; estuario | Placa de vidrio | 48-89 | 247- 2653 | 28-590 | 2.4-28.8 | Este estudio |
| Mar Báltico; Pluma de Río Vistula | Pantalla metálica | ~500 | 280-600 | 220-470 | 1.0-1.4 | Penezic <i>et al.</i> , 2022 |
| Mar Adriatico; costero | Pantalla metálica | 260 \pm 40 | 250 \pm 60- 790 \pm 540 | 60 \pm 20- 300 \pm 130 | 1.4-5.1 | Frka <i>et al.</i> , 2009 |
| Atlántico occidental; Mauritania | Pantalla metálica | 465 \pm 34 | 220 \pm 180 | 160 \pm 70 | 1.5 \pm 0.7 | Barthelmeß <i>et al.</i> , 2021 |
| Mar del Norte | Pantalla metálica | 65-80 | 150-1960 | 90 \pm 20- 280 \pm 10 | 0.9-1.6 | Rickard <i>et al.</i> , 2022 |
| Mar del Norte | Pantalla metálica | 65-80 | 80 \pm 10- 380 \pm 40 | 70 \pm 14 | 0.75 \pm 0.1 -1.9 \pm 0.7 | Pereira <i>et al.</i> , 2016 |

| | | | | | | |
|--|---------------------------|---------|----------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|
| Mar de Noruega; Fiordos | Pantalla metálica | 100-150 | 120-210 | 130±30-490±50 | 1.21-2.8 | Gasparovic <i>et al.</i> , 2007 |
| Mar Báltico y Mar del Norte | Disco de vidrio giratorio | 60-100 | 310±30-600±630 | 200-290 | 0.9±0.2 - 3.9±3.3 | Ribas-Ribas <i>et al.</i> , 2017 |
| Mar del Norte; Bahía de Jade | Pantalla metálica | 50-80 | 50-810 | NA | 0.6-1.0 | Rickard <i>et al.</i> , 2019 |
| Atlántico y Pacífico Norte; costero | Placa de vidrio | 50-120 | 110-4990 | NA | 0.5-5.9 | Wurl <i>et al.</i> , 2011 |
| Atlántico y Pacífico Norte; Mar adentro | Placa de vidrio | 50-120 | 110-1260 | 110-6370 | 0.6-5.0 | Wurl <i>et al.</i> , 2011 |
| Pacífico Oriental; Canal de Santa Barbara | Placa de vidrio | 50±10 | 210-830 | 100-360 | 3.6-3.9 | Wurl <i>et al.</i> , 2009 |
| Transecto en Océano Atlántico 2014 | Pantalla metálica | NA | 120-1000 | 80-910 | 0.95-4.52 | Sabbaghzadeh <i>et al.</i> , 2017 |
| Transecto en Océano Atlántico 2015 | Pantalla metálica | NA | 120-1760 | NA | 0.97-3.47 | Sabbaghzadeh <i>et al.</i> , 2017 |
| Océano Atlántico | | NA | 150-670 | NA | NA | Pereira <i>et al.</i> , 2018 |
| Mar Adriático; Río Po | Pantalla metálica | 400 | 1290-1620 | 1150-1320 | 1.1-1.4 | Marty <i>et al.</i> , 1988 |
| Pacífico Oeste y Atlántico Norte | Disco de vidrio giratorio | 80 | 52-4760 | NA | NA | Mustaffa <i>et al.</i> , 2020 |

El sistema estuarino del Golfo de Urabá no presentó diferencias significativas en la concentración de SAS de la zona fluvial con respecto a la zona marina, tampoco se evidenció una tendencia de aumento de SAS desde las estaciones más alejadas del delta del río Atrato hacia las más cercanas a este. Un comportamiento similar describió Penezic *et al.* (2022) para el Golfo de Gdansk, puesto que, la concentración de SAS tampoco tuvo una tendencia a disminuir gradualmente a medida que las estaciones de muestreo se distanciaban del delta del río Vístula, aunque su mayor concentración fue registrada en la estación más cercana a este delta. No obstante, Marty *et al.* (1988) encontraron una tendencia de aumento hacia las estaciones cercanas al delta del río Po en el mar Adriático.

El presente estudio no presentó variación espacial estadísticamente significativa de la concentración de SAS entre zonas. Esto puede deberse a que las concentraciones de compuestos orgánicos en la SML, principalmente en zonas costeras, son muy sensibles a factores como la productividad primaria, velocidad y dirección del viento, el oleaje (Broecker *et al.*, 1978; Wurl *et al.* 2011;2017), las corrientes marinas, las surgencias y las ondas internas, lo que hace que esta capa sea muy variable a pequeñas escalas tanto temporales como espaciales (Liss *et al.*, 2005; Mustaffa *et al.*, 2017; Ribas-Ribas *et al.*, 2017)). No obstante, comparaciones de la variación espacial de compuestos orgánicos dentro de la SML han exhibido tendencias como la hallada por Marty *et al.* (1988) en el delta del río Po y otros estudios que han realizado comparaciones en zonas con influencia fluvial, no evidenciaron diferencias en la concentración de SAS entre estaciones de muestreo (Alsalahi *et al.*, 2014; Penezic *et al.*, 2022).

A pesar de lo anterior, diferencias estadísticamente significativas fueron halladas entre la campaña de agosto de 2021 y en abril de 2022 (Figura 3B), puesto que, fue mayor la concentración de SAS en el primer muestreo que en el segundo. Un resultado similar encontró Alsalahi *et al.* (2014), en su estudio realizado en un estuario tropical en el estrecho de Malaca, evidenciaron así que la concentración de SAS fue mayor en la época húmeda que en la época seca, debido principalmente a la escorrentía fluvial. En el Golfo de Urabá, un factor que posiblemente influyó la concentración de SAS durante las campañas de muestreo fue la ocurrencia de la fase fría del ENOS, que aumenta la precipitación y, por tanto, la escorrentía fluvial (Hoyos *et al.*, 2013; Salas *et al.*, 2020; Serna *et al.*, 2018; Fang *et al.*, 2023). Sin embargo, el alcance de nuestros resultados para el Golfo de Urabá no incluye información pluviométrica ni de caudales para atribuirle estas

diferencias a la escorrentía, además, la distribución de la salinidad tuvo un comportamiento habitual de acuerdo con la época climática.

De acuerdo con los regímenes de SAS descritos por Mustaffa *et al.* (2020) ninguno de nuestros datos se ubicó en el régimen bajo, mientras que el 17% se encontró en el régimen moderado, el 55% en el alto y el 28% en zona de *slick*. Además, las concentraciones de SAS en la SML del Golfo de Urabá fueron altas en comparación con otros estudios realizados en zonas estuarinas y/o costeras (Tabla 1), no obstante, en contraste con otros trabajos, en la ULW del Golfo se registraron tanto el valor mínimo como el valor máximo de SAS (Tabla 2) (Frka *et al.*, 2009; Wurl *et al.*, 2009, 2011; Penezic *et al.* 2022). Si bien, el valor mínimo se presentó en el muestreo de abril del 2022, donde las concentraciones tanto en la SML como en la ULW fueron más bajas, es un valor poco común para el ULW, principalmente en una estación donde la concentración de SAS en la SML fue 28 veces más alta.

Por otra parte, Barthelmeß *et al.* (2021) hallaron diferencias significativas entre los SAS en la SML y la ULW en un estudio realizado en una región de surgencia en Mauritania, aunque las concentraciones de SAS en la SML fueron menores que las obtenidas en nuestro estudio, se evidencia que, incluso en zonas altamente productivas donde la concentración de materia orgánica es alta, estas dos capas se comportan de manera diferente en términos de concentración de SAS.

En el presente estudio, la estación 15 representa la mayor influencia marina, dado que está localizada en la boca del estuario y se encuentra directamente influenciada por las aguas del Mar Caribe, como lo evidencian sus parámetros oceanográficos (Tabla 1, Figura 1 y 3). A pesar de ello, su concentración de SAS fue mayor a la reportadas en algunos estudios realizados en regiones marinas de clima templado, tanto en el océano Atlántico como en el Pacífico (Tabla 2) (Wurl *et al.*, 2009; 2011; Sabbaghzadeh *et al.*, 2017; Pereira *et al.*, 2018; Mustaffa *et al.*, 2020; Barthelmeß *et al.*, 2021).

La concentración media de SAS de $921.9 \pm 632.9 \mu\text{g Teq L}^{-1}$ (Tabla 1, figura 3A), fue cercana al valor umbral, $1000 \mu\text{g Teq L}^{-1}$, para definir zonas de *slick*, señalado por Mustaffa *et al.* (2020), mismos que demostraron que en dichas zonas la velocidad de transferencia oceano-atmosfera se reduce hasta un 62%. Además, cabe resaltar que, en la zona fluvial del estuario (Tabla 1), se encontraron concentraciones mayores a las registradas por Wurl *et al.* (2009) en zonas de *slick* en el canal de Santa Bárbara, USA, y de acuerdo con Whitney *et al.* (2021), estas zonas

desempeñan un papel críticamente importante en la mejora de la productividad en los ecosistemas marinos tropicales.

Se ha evidenciado que los SAS afectan de manera significativa el intercambio de gases entre el océano y la atmósfera (Salter *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2018; Ribas-Ribas *et al.*, 2018; Mustaffa *et al.*, 2020). Por medio de un experimento realizado con SAS insolubles artificiales en el Océano Atlántico Norte, Salter *et al.* (2011) mostraron, que la presencia de SAS tiene el potencial de reducir la velocidad de transferencia del CO₂ hasta en un 55% y el 5% a velocidades de viento de 7.2 ms⁻¹ y 10.7 m⁻¹ respectivamente. Asimismo, mediante experimentos realizados con aguas del Océano Atlántico, Pereira *et al.* (2018), a partir de modelos, hallaron que los SAS reducen entre 7 a 32% los flujos globales de CO₂ del océano a la atmósfera. Mientras que, Ribas-Ribas *et al.* (2018) mediante experimentos realizados en laboratorio a concentraciones de SAS en la SML entre 301 y 1015 µg Teq L⁻¹, con enriquecimientos que oscilaron entre 1.0 y 5.7 en comparación con las muestras de ULW y velocidades de viento de hasta 8.5 ms⁻¹, y una reducción en la velocidad de transferencia de los gases que alcanzaron hasta un 55%, similar a la encontrada por Salter *et al.* (2011).

Recientemente, mediante mediciones *in situ* se determinó que a concentraciones de SAS por encima de 200 µg Teq L⁻¹, la velocidad de transferencia del CO₂ se reduce hasta un 23% (Mustaffa *et al.*, 2020). Por tanto, el presente estudio demuestra que los estuarios tropicales podrían desempeñar un papel importante en el intercambio de gases océano-atmosférico, pese a que ocupan una pequeña fracción en la superficie de la Tierra y son considerados fuentes de CO₂ a la atmósfera con altas tasas de emisión cercanas a <1PgCaño⁻¹ (Borges, 2005) y regiones de alta productividad biológica (Cloern *et al.*, 2014). Ahora bien, las concentraciones de SAS halladas en el Golfo de Urabá se encuentran por encima de 247 µg Teq L⁻¹ y la SML permaneció enriquecida hasta en velocidades de viento de 6.6 ms⁻¹, considerada régimen alto de viento (Mustaffa *et al.* 2017).

Aunque Wurl *et al.* (2011) determinaron que las zonas oligotróficas oceánicas, tenían un mayor factor de enriquecimiento que las mesotróficas y eutróficas relacionadas con aguas costeras productivas donde la concentración de SAS era mayor, el Golfo de Urabá no se ajusta a dicha descripción, puesto que se encuentra especialmente enriquecido en SAS en relación a estudios que describen el enriquecimiento en zonas oceánicas de baja productividad (Tabla 2) (Frka *et al.*, 2009; Wurl *et al.*, 2009, 2011; Mustaffa *et al.*, 2020; Penezic *et al.* 2022).

5. CONCLUSIONES

El presente estudio no tuvo variación espacial significativa de la concentración de SAS dentro del estuario, sin embargo, si hubo diferencias entre la campaña de agosto de 2021 (época húmeda) y en abril de 2022 (época seca), siendo mayor en el primer muestreo con respecto al segundo.

Las concentraciones de SAS en la SML del Golfo de Urabá fueron altas en comparación con otros estudios realizados en zonas estuarinas, costeras y oceánicas y fue cercana al valor umbral en el cual se definen zonas de *slick* ($1000 \mu\text{g Teq L}^{-1}$).

El Golfo de Urabá se encuentra significativamente enriquecido y presentó valores de enriquecimiento mayores a los registrados en zonas oligotróficas, e incluso, alcanzó valores más altos al compararlo con otras zonas costeras y con influencia de ríos.

La salinidad y el viento en el estuario aparentemente no influyeron en la concentración de SAS encontrados en la SML, ya que no se observó ninguna relación con dichos parámetros, sin embargo, para el caso del viento esta conclusión es limitada ya que no se tomaron datos in situ.

6. RECOMENDACIONES

Es conveniente que futuros estudios de la SML en el Golfo de Urabá, tengan en cuenta la medición in situ del viento y variables como clorofila, precipitación y caudal de los principales ríos, puesto que dichas variables podrían modificar el comportamiento de esta capa tanto espacial como temporalmente. Además, debido a las altas concentraciones de surfactantes halladas en el estuario se considera pertinente ahondar en el tema de intercambio de gases para comprender con mayor exactitud el rol de los estuarios en dichos procesos y su potencial implicación en el clima.

Es pertinente que futuros estudios realicen muestreos de la concentración de SAS en condiciones de El Niño y Normales del ENOS, considerando que nuestro trabajo solo incluye resultados dentro de la fase fría de este patrón climático que posiblemente este influenciando el comportamiento de la SML y a su vez los procesos de intercambio de gases y aerosoles entre el océano y la atmosfera.

7. REFERENCIAS

- [1] Alsalahi, M. A., Latif, M. T., Ali, M. M., Magam, S. M., Abd Wahid, N. B., Khan, M. F., & Suratman, S. (2014). Distribution of surfactants along the estuarine area of Selangor River, Malaysia. *Marine pollution bulletin*, 80(1-2), 344-350.
- [2] Archer, C. L., & Jacobson, M. Z. (2005). Evaluation of global wind power. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D12).
- [3] Barthelmeß, T., Schütte, F., & Engel, A. (2021). Variability of the Sea Surface Microlayer Across a Filament's Edge and Potential Influences on Gas Exchange. *Frontiers in Marine Science*, 1480.
- [4] Bernal, F., Montoya, J., Javier, L., Garizábal, C., Toro, B., J, L. J. M., & C, C. G. (2005). Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169421171009>. *Gestión y Medio Ambiente*, 8, 123–135.
- [5] Betancurth, L., & Cañón, J. (2021). Recent sedimentary processes in the Atrato River Delta–Colombia based on physicochemical characterization of surface sediments. *CATENA*, 207, 105547.
- [6] Blanco, J. F., Estrada, E. A., Ortiz, L. F., & Urrego, L. E. (2012). Ecosystem-wide impacts of deforestation in mangroves: the Urabá Gulf (Colombian Caribbean) case study. *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- [7] Blanco-Libreros, J. F. (2009). Banana crop expansion and increased river-borne sediment exports to the Gulf of Urabá, Caribbean coast of Colombia. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 38(3), 181-183.
- [8] Blanco-Libreros, J. F. (2016). Cambios globales en los manglares del golfo de Urabá (Colombia): entre la cambiante línea costera y la frontera agropecuaria en expansión. *Actualidades Biológicas*, 38(104), 53-70.
- [9] Borges, A. V. (2005). Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean?. *Estuaries*, 28(1), 3-27.
- [10] Broecker, H. C., Petermann, J., & Siems, W. (1978). The influence of wind on CO₂-exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers. *J. mar. Res.*, 36(4), 595-610.
- [11] Chevillot, P., Giraldo, L., Molina Márquez, C., & Molina Márquez, A. (1993). Estudio geológico e hidrológico del Golfo de Urabá.
- [12] Cincinelli, A., Stortini, A. M., Perugini, M., Checchini, L., & Lepri, L. (2001). Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn—(Tyrrhenian Sea). *Marine Chemistry*, 76(1-2), 77-98.
- [13] Cloern, J. E., Foster, S. Q., & Kleckner, A. E. (2014). Phytoplankton primary production in the world's estuarine-coastal ecosystems. *Biogeosciences*, 11(9), 2477-2501.
- [14] Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chemical reviews*, 107(2), 402-418.
- [15] Córdoba-Mena, N., Florez-Leiva, L., Atehortúa, L., & Obando, E. (2020). Changes in phytoplankton communities in a tropical estuary in the Colombian Caribbean Sea. *Estuaries and Coasts*, 43(8), 2106-2127.
- [16] Ćosović, B., & Vojvodić, V. (1998). Voltammetric analysis of surface active substances in natural seawater. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 10(6), 429-434.

- [17] Contreras-Fernández, S., Florez-Leiva, L., Bernal-Sánchez, M.C. et al. Gulf of Urabá (Caribbean Colombia), a Tropical Estuary: A Review with Some General Lessons About How it Works. *Ocean Sci. J.* 57, 556–575 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12601-022-00093-9>
- [18] Cunliffe, M., Engel, A., Frka, S., Gašparović, B., Guitart, C., Murrell, J. C., ... & Wurl, O. (2013). Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface. *Progress in Oceanography*, 109, 104-116.
- [19] Cunliffe, M & Wurl, O (2014) Guide to best practices to study the ocean's surface. Occasional Publications of the Marine Biological Association of the United Kingdom, Plymouth, UK. 118 pp
- [20] Drozdowska, V., Wrobel, I., Markuszewski, P., Makuch, P., Raczowska, A., & Kowalczyk, P. (2017). Study on organic matter fractions in the surface microlayer in the Baltic Sea by spectrophotometric and spectrofluorometric methods. *Ocean Science*, 13(5), 633-647.
- [21] Elliott, M., & McLusky, D. S. (2002). The need for definitions in understanding estuaries. *Estuarine, coastal and shelf science*, 55(6), 815-827.
- [22] Engel, A., Bange, H. W., Cunliffe, M., Burrows, S. M., Friedrichs, G., Galgani, L., ... & Zäncker, B. (2017). The ocean's vital skin: Toward an integrated understanding of the sea surface microlayer. *Frontiers in Marine Science*, 165.
- [23] Engel, A., & Galgani, L. (2016). The organic sea-surface microlayer in the upwelling region off the coast of Peru and potential implications for air–sea exchange processes. *Biogeosciences*, 13(4), 989-1007.
- [24] Escobar, S., & Carlos, A. (2011). Relevancia de procesos costeros en la hidrodinámica del Golfo de Urabá (Caribe Colombiano). *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras-Invemar*, 40(2), 327-346.
- [25] Frka, S., Kozarac, Z., & Čosović, B. (2009). Characterization and seasonal variations of surface active substances in the natural sea surface micro-layers of the coastal Middle Adriatic stations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85(4), 555-564.
- [26] Friedlingstein, P., O'sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., ... & Zheng, B. (2022). Global carbon budget 2022. *Earth System Science Data*, 14(11), 4811-4900.
- [27] Gade, M. (2006). On the imaging of biogenic and anthropogenic surface films on the sea by radar sensors. In *Marine Surface Films* (pp. 189-204). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [28] García-Valencia, C. (2007). *Atlas del Golfo de Urabá: una mirada al Caribe de Antioquia y Chocó*. Invemar.
- [29] Gašparović, B., Plavšić, M., Čosović, B., & Saliot, A. (2007). Organic matter characterization in the sea surface microlayers in the subarctic Norwegian fjords region. *Marine Chemistry*, 105(1-2), 1-14.
- [30] Gašparović, B., Djakovac, T., Tepić, N., & Degobbis, D. (2011). Relationships between surface-active organic substances, chlorophyll a and nutrients in the northern Adriatic Sea. *Continental Shelf Research*, 31(10), 1149-1160.
- [31] Gonzalez-Farias, F., & Mee, L. D. (1988). Effect of mangrove humic-like substances on biodegradation rate of detritus. *Journal of experimental marine biology and ecology*, 119(1), 1-13.

- [32] Gómez Rave, D. V. (2020). Caracterización hidrológica de la cuenca del río León bajo escenarios de cambio climático utilizando Hydro-BID.
- [33] Hardy, J. T. (1982). The sea surface microlayer: biology, chemistry and anthropogenic enrichment. *Progress in Oceanography*, 11(4), 307-328.
- [34] Harvey, G. W., & Burzell, L. A. (1972). A simple microlayer method for small samples 1. *Limnology and Oceanography*, 17(1), 156-157.
- [35] Hoyos, N., Escobar, J., Restrepo, J. C., Arango, A. M., & Ortiz, J. C. (2013). Impact of the 2010–2011 La Niña phenomenon in Colombia, South America: the human toll of an extreme weather event. *Applied Geography*, 39, 16-25.
- [36] Hunter, K. A. (1980). Processes affecting particulate trace metals in the sea surface microlayer. *Marine Chemistry*, 9(1), 49-70.
- [37] Jenkinson, I. R., Seuront, L., Ding, H., & Elias, F. (2018). Biological modification of mechanical properties of the sea surface microlayer, influencing waves, ripples, foam and air-sea fluxes. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6.
- [38] Kennish, M. J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental conservation*, 29(1), 78-107.
- [39] Laha, S., Tansel, B., & Ussawarujikulchai, A. (2009). Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: a review. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 95-100.
- [40] Liss, P. S., Watson, A. J., Bock E. J., Jähne, B., Asher, W. B., Frew, N. M., Hasse, L., Korenowski, G. M., Merlivat, L., Phillips, L. F., Schluessel, P., Woolf, D. K. (2005) Physical processes in the microlayer and the air-sea exchange of trace gases, In: Liss, PS and Duce, RA (eds.), *Sea surface and global change*. 383–424. The United Kingdom: Cambridge University Press
- [41] Marshall, H. G., & Burchardt, L. (2005). Neuston: its definition with a historical review regarding its concept and community structure. *Archiv fur Hydrobiologie*, 164(4), 429-448.
- [42] Marty, J. C., Žutić, V., Precali, R., Saliot, A., Čosović, B., Smodlaka, N., & Cauwet, G. (1988). Organic matter characterization in the Northern Adriatic Sea with special reference to the sea surface microlayer. *Marine Chemistry*, 25(3), 243-263.
- [43] Montoya, L. J., & Toro, M. (2006). Calibración de un modelo hidrodinámico para el estudio de los patrones de circulación en el Golfo de Urabá, Colombia. *Avances en recursos hidráulicos*, (13).
- [44] Montoya Jaramillo, L. J. (2010). Dinámica oceanográfica del golfo de Urabá y su relación con los patrones de dispersión de contaminantes y sedimentos. *Escuela de Geociencias y Medio Ambiente*.
- [45] Montoya Jaramillo, L. J., Toro Botero, M., & Gomez-Giraldo, A. (2017). Study of Atrato river plume in a tropical estuary: Effects of the wind and tidal regime on the Gulf of Uraba, Colombia. *Dyna*.
- [46] Mustaffa, N. I. H., Latif, M. T., & Ali, M. M. (2013, November). Distribution of surfactants in sea-surface microlayer and atmospheric aerosols at selected coastal area of Peninsular Malaysia. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1571, No. 1, pp. 625-631). American Institute of Physics.
- [47] Mustaffa, N. I. H., Ribas-Ribas, M., & Wurl, O. (2017). High-resolution variability of the enrichment of fluorescence dissolved organic matter in the sea surface microlayer of an upwelling region. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 5.

- [48] Mustafa, N. I. H., Striebel, M., & Wurl, O. (2017). Enrichment of Extracellular Carbonic Anhydrase in the Sea Surface Microlayer and Its Effect on Air-Sea CO₂ Exchange. *Geophysical Research Letters*, *44*(24), 12-324.
- [49] Mustafa, N. I. H., Ribas-Ribas, M., Banko-Kubis, H. M., & Wurl, O. (2020). Global reduction of in situ CO₂ transfer velocity by natural surfactants in the sea-surface microlayer. *Proceedings of the Royal Society A*, *476*(2234), 20190763.
- [50] Penezić, A., Drozdowska, V., Novak, T., & Gašparović, B. (2022). Distribution and characterization of organic matter within the sea surface microlayer in the Gulf of Gdańsk. *Oceanologia*.
- [51] Pereira, R., Ashton, I., Sabbaghzadeh, B., Shutler, J. D., & Upstill-Goddard, R. C. (2018). Reduced air-sea CO₂ exchange in the Atlantic Ocean due to biological surfactants. *Nature Geoscience*, *11*(7), 492-496.
- [52] Poveda, G., Jaramillo, L., & Vallejo, L. F. (2014). Seasonal precipitation patterns along pathways of South American low-level jets and aerial rivers. *Water Resources Research*, *50*(1), 98-118.
- [53] Olkowska, E., Ruman, M., & Polkowska, Ż. (2014). Occurrence of surface active agents in the environment. *Journal of analytical methods in chemistry*, 2014.
- [54] R Core Team (2022). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- [55] Rahlff, J., Stolle, C., Giebel, H. A., Brinkhoff, T., Ribas-Ribas, M., Hodapp, D., & Wurl, O. (2017). High wind speeds prevent formation of a distinct bacterioneuston community in the sea-surface microlayer. *FEMS Microbiology Ecology*, *93*(5).
- [56] Rahlff, J., Stolle, C., Giebel, H. A., Mustafa, N. I. H., Wurl, O., & PR Herlemann, D. (2021). Sea foams are ephemeral hotspots for distinctive bacterial communities contrasting sea-surface microlayer and underlying surface water. *FEMS microbiology ecology*, *97*(4), fiab035.
- [57] Riascos, J. M., & Blanco-Libreros, J. F. (2019). Pervasively high mangrove productivity in a major tropical delta throughout an ENSO cycle (Southern Caribbean, Colombia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *227*, 106301.
- [58] Ribas-Ribas, M., Mustafa, N. I. H., Rahlff, J., Stolle, C., & Wurl, O. (2017). Sea Surface Scanner (S3): A catamaran for high-resolution measurements of biogeochemical properties of the sea surface microlayer. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *34*(7), 1433-1448.
- [59] Ribas-Ribas, M., Helleis, F., Rahlff, J., & Wurl, O. (2018). Air-Sea CO₂-exchange in a large annular wind-wave tank and the effects of surfactants. *Frontiers in Marine Science*, *5*, 457.
- [60] Rickard, P. C., Uher, G., & Upstill-Goddard, R. C. (2022). Photo-Reactivity of Surfactants in the Sea-Surface Microlayer and Subsurface Water of the Tyne Estuary, UK. *Geophysical Research Letters*, *49*(4), e2021GL095469.
- [61] Roldán, P. A. (2008). *Modelamiento del patrón de circulación de la bahía Colombia, Golfo de Urabá. Implicaciones para el transporte de sedimentos*. [Tesis de maestría]. Escuela de Geociencias y Medio Ambiente. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

- [62] Romano, J. C., & Marquet, R. (1991). Occurrence frequencies of sea-surface slicks at long and short time-scales in relation to wind speed. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 33(5), 445-458.
- [63] Romano, J. C. (1996). Sea-surface slick occurrence in the open sea (Mediterranean, Red Sea, Indian Ocean) in relation to wind speed. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 43(4), 411-423.
- [64] Sabbaghzadeh, B., Upstill-Goddard, R. C., Beale, R., Pereira, R., & Nightingale, P. D. (2017). The Atlantic Ocean surface microlayer from 50 N to 50 S is ubiquitously enriched in surfactants at wind speeds up to 13 m s⁻¹. *Geophysical Research Letters*, 44(6), 2852-2858.
- [65] Salas, H. D., Poveda, G., Mesa, Ó. J., & Marwan, N. (2020). Generalized synchronization between ENSO and hydrological variables in Colombia: a recurrence quantification approach. *Frontiers in Applied Mathematics and Statistics*, 6, 3.
- [66] Salter, M. E., Upstill-Goddard, R. C., Nightingale, P. D., Archer, S. D., Blomquist, B., Ho, D. T., ... & Yang, M. (2011). Impact of an artificial surfactant release on air-sea gas fluxes during Deep Ocean Gas Exchange Experiment II. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(C11).
- [67] Serna, L. M., Arias, P. A., & Vieira, S. C. (2018). Las corrientes superficiales de chorro del Chocó y el Caribe durante los eventos de El Niño y El Niño Modoki. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 42(165), 410-421.
- [68] Shinki, M., Wendeborg, M., Vagle, S., Cullen, J. T., & Hore, D. K. (2012). Characterization of adsorbed microlayer thickness on an oceanic glass plate sampler. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(10), 728-735.
- [69] Schneider-Zapp, K., Salter, M. E., Mann, P. J., & Upstill-Goddard, R. C. (2013). Comparison of storage strategies of sea surface microlayer samples. *Biogeosciences*, 10(7), 4927-4936.
- [70] Silva, K. A., de Souza Rolim, G., & de Oliveira Aparecido, L. E. (2022). Forecasting El Niño and La Niña events using decision tree classifier. *Theoretical and Applied Climatology*, 148(3), 1279-1288.
- [71] Statham, P. J. (2012). Nutrients in estuaries—An overview and the potential impacts of climate change. *Science of the total environment*, 434, 213-227.
- [72] Tsai, W. T., & Liu, K. K. (2003). An assessment of the effect of sea surface surfactant on global atmosphere-ocean CO₂ flux. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C4).
- [73] Urrego, L. E., Molina, E. C., & Suárez, J. A. (2014). Environmental and anthropogenic influences on the distribution, structure, and floristic composition of mangrove forests of the Gulf of Urabá (Colombian Caribbean). *Aquatic Botany*, 114, 42-49.
- [74] Whitney, J. L., Gove, J. M., McManus, M. A., Smith, K. A., Lecky, J., Neubauer, P., ... & Asner, G. P. (2021). Surface slicks are pelagic nurseries for diverse ocean fauna. *Scientific reports*, 11(1), 1-18.
- [75] Wurl, O., Miller, L., Röttgers, R., & Vagle, S. (2009). The distribution and fate of surface-active substances in the sea-surface microlayer and water column. *Marine Chemistry*, 115(1-2), 1-9.
- [76] Wurl, O., Wurl, E., Miller, L., Johnson, K., & Vagle, S. (2011). Formation and global distribution of sea-surface microlayers. *Biogeosciences*, 8(1), 121-135.

-
- [77] Wurl, O., Ekau, W., Landing, W. M., & Zappa, C. J. (2017). Sea surface microlayer in a changing ocean—A perspective. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 5.
- [78] Wurl, O., Landing, W. M., Mustaffa, N. I. H., Ribas-Ribas, M., Witte, C. R., & Zappa, C. J. (2019). The ocean's skin layer in the tropics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(1), 59-74.
- [79] Wurl, O., & Obbard, J. P. (2004). A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms. *Marine pollution bulletin*, 48(11-12), 1016-1030.
- [80] Zhang, Z., Gong, H., Liu, L., & Zhang, C. (2006). The SML pump of carbon cycles in oceans. *Science in China Series B*, 49(2), 126-132.
- [81] Žutić, V., Čosović, B., Marčenko, E., Bihari, N., & Kršinić, F. (1981). Surfactant production by marine phytoplankton. *Marine Chemistry*, 10(6), 505-520.