

Metadatos y control de calidad

Este documento recoge los metadatos de la información disponible en la base de datos del Centro Oceanográfico de A Coruña, así como los controles de calidad aplicados a las variables más relevantes.

1. Variables disponibles

En la Tabla 1 se resumen las variables oceanográficas disponibles en la base de datos, así como sus unidades y una breve descripción.

Nombre de la variable	Descripción	Unidades
presion_ctd	Presión registrada por el CTD en el momento de cierre de la botella	db
temperatura_ctd	Temperatura registrada por el CTD en el momento de cierre de la botella	°C
salinidad_ctd	Salinidad práctica registrada por el CTD en el momento de cierre de la botella	p.s.u (PSS78)
par_ctd	Radiación activa fotosintética (PAR) registrada por el sensor acoplado al CTD o roseta en el momento de cierre de la botella	$\mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$
turbidez_ctd	Turbidez registrada por el turbidímetro acoplado al CTD o roseta en el momento del cierre de la botella	NTU
fluorescencia_ctd	Fluorescencia registrada por el sensor acoplado al CTD o roseta en el momento de cierre de la botella	$\mu\text{g}/\text{L}$
oxigeno_ctd	Concentración de oxígeno registrado por el sensor acoplado al CTD o roseta en el momento de cierre de la botella	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
oxigeno_wk	Concentración de oxígeno determinado por el método Winkler (ver sección 2.1)	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
nitrogeno_total	Concentración de nitrógeno total	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
nitrato	Concentración de nitrato	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
nitrito	Concentración de nitrito	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
amonio	Concentración de amonio	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
fosfato	Concentración de fosfato	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
silicato	Concentración de silicato	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$
cc_nutrientes	Control de calidad aplicado durante el procesado de nutrientes inorgánicos (ver sección 3.1)	
tcarb	Concentración de carbono inorgánico total (DIC).	$\mu\text{MOL}/\text{Kg}$

doc	Concentración de carbono orgánico disuelto total.	μMOL/Kg
cdom	Concentración de materia orgánica cromófora (CDOM).	μMOL/Kg
clorofila_a	Concentración de clorofila α	
alcalinidad	Alcalinidad	μMOL/Kg
ph	pH	
ph_metodo	Método utilizado para determinar el pH (ver sección 2.4)	

Tabla 1. Variables contenidas en la base de datos.

Las variables terminadas con el texto “_qf” corresponden a los índices de calidad asociados a las distintas variables. En la Tabla 2 se resumen los valores de estos índices de calidad y su significado. Los índices se han establecido siguiendo las recomendaciones recogidas en Jiang et al. (2022).

Índice	Descripción
0	Dato interpolado o calculado
1	Dato no evaluado o calidad desconocida
2	Dato aceptable
3	Dato cuestionable
4	Dato erróneo
6	Dato correspondiente a media de replicados
9	Dato no disponible

Tabla 2. Índices de calidad utilizados. Información extraída de Jiang et al.(2022)

2. Procesado

En este apartado se resume brevemente las técnicas utilizadas en el procesado de las muestras, con la idea de proporcionar al usuario una idea acerca de cómo se obtuvo la información aportada.

2.1. Oxígeno

La concentración de oxígeno en una muestra se determina siguiendo el método Winkler, realizando una valoración potenciométrica con electrodo de platino. El principio químico de la metodología está descrito en Culberson (1991). Se utiliza un sistema de valoración Metrohm Titrand, con una bueta de 5 mL acoplada a un dosificador Metrohm Dosino. Los blancos se determinan siguiendo Langdon (2010). La precisión alcanzada es $\pm 1 \mu\text{mol/kg}$.

2.2. Nutrientes inorgánicos

Los nutrientes inorgánicos se determinan mediante Analizador de Flujo Segmentado, modelo SEAL Analytical QuAAtro, empleando métodos colorimétricos (Aminot & Kérouel, 2007, Hydes et al., 2010 & Becker et al., 2020). Se utilizan materiales de referencia (RMN) de diferentes concentraciones para controlar la calidad y precisión de los análisis. También se utiliza agua de mar superficial filtrada y envejecida para controlar la calidad de muestras con bajas concentraciones de nutrientes. La precisión media, en las medidas correspondientes a concentraciones medias y bajas, es $\pm 0.06 \mu\text{mol/kg}$ y $\pm 0.07 \mu\text{mol/kg}$ respectivamente. Para valores altos de concentración, la precisión media es de $\pm 0.02 \mu\text{mol/kg}$.

2.3. Alcalinidad

La alcalinidad se determina siguiendo la valoración potenciométrica de doble punto final descrita en Pérez y Fraga (1987) y Pérez et al. (2000). Se utilizan materiales de referencia certificados (CRM) de CO_2 para controlar la exactitud de las medidas de alcalinidad. La deriva del sistema se determina mediante medidas regulares de un estándar (agua de superficie). Tanto la precisión como la exactitud de la metodología son $\pm 1 \mu\text{mol/kg}$.

2.4. pH

El pH se determina siguiendo dos posibles métodos, resumidos a continuación

2.4.1. Método 1

En el método 1 el pH se determina en un espectrofotómetro de doble haz SHIMADZU UV2600, manteniendo la muestra en cubeta cilíndricas de vidrio óptico especial de 10 cm de largo a 25°C y presión atmosférica. Se utiliza púrpura m-cresol no purificado (2mM Sigma Aldrich), del que se pipetea 50 μL a la muestra. Los ratios de absorbancia se convierten a pH utilizando la formulación de Clayton y Byrne (1993). La precisión y exactitud de esta técnica son de ± 0.001 y ± 0.005 unidades de pH respectivamente. En los datos facilitados, este método se identifica con el valor de **ph_metodo=1**.

2.4.2. Método 2.

En el método 2 el pH se determina utilizando un Autonomous Flow Through Instrument (AFT-pH). El AFT utiliza un método acolorimétrico basado en la adición de púrpura m-cresol purificado, siguiendo la técnica descrita en Seidel et al. (2008). La precisión y exactitud de esta técnica son de ± 0.003 y ± 0.004 unidades de pH respectivamente. En los datos facilitados, este método se identifica con el valor de **ph_metodo=2**.

3. Control de calidad

3.1. Nutrientes inorgánicos

Las salidas del Analizador de Flujo Segmentado se procesan aplicando una serie de correcciones para cada variable muestreada (nitrógeno total, nitrito, fosfato y silicato).

En primer lugar, se aplica una corrección a la línea base (*baseline*) de la señal de salida. Esta corrección compensa desajustes en los ceros de referencia a lo largo del análisis. En segundo lugar, se aplica una corrección de *carryover*, para tener en cuenta la posible alteración de una muestra por arrastre de muestras anteriores en el flujo de transporte. Finalmente, se aplica una primera corrección de deriva a partir de referencias (RMNs) al comienzo al final del análisis de un lote de muestras. Estas tres correcciones se realizan utilizando el propio software de procesamiento del SEAL Analytical QuAAtro, encontrando una descripción detallada de las formulaciones que utiliza en el manual de usuario del autoanalizador (SEAL Analytical, 2015). A continuación, se aplica una segunda corrección de deriva a partir de referencias intercaladas antes y después del lote de muestras a analizar. Esta corrección, descrita en Hassenmueller (2011), aparece recogida en el paquete DriftR del lenguaje estadístico R.

Una vez aplicadas las correcciones descritas, en cada estación se representa cada variable frente a la profundidad y la concentración de oxígeno. También se representan las concentraciones de nitrato frente a fosfato, nitrato frente a pH y silicato frente a alcalinidad. A partir de todos estos gráficos se identifican posibles puntos anómalos, asignando en ese caso el índice de calidad correspondiente.

Estas cuatro correcciones componen el **control de calidad primario**, que aparece identificado en los datos aportados como **cc_nutrientes = 1**.

Aquellos datos que corresponden a estaciones muestreadas de manera repetida a lo largo del tiempo pueden contener un control de calidad secundario. En este control de calidad adicional, los gráficos de cada estación incorporan los datos de muestreos anteriores, distinguiendo además los correspondientes a estaciones o meses similares. Esta comparación con datos anteriores supone el control de calidad secundario, y aparece identificado en los datos aportados como **cc_nutrientes = 2**,

4. Referencias

Aminot, A., Kérouel, R. (2007). Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines. 188p. *Methodes d'analyse en milieu marin*. Ifremer (25) Quae.

Becker, S., Aoyama, M., Woodward, E.M.S., Bakker, K., Coverly, S., Mahaffey, C., Tanhua, T. (2019) GO-SHIP Repeat Hydrography Nutrient Manual: The precise and accurate determination of dissolved inorganic nutrients in seawater, using Continuous Flow Analysis methods. *GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines*.

Clayton, T.D., Byrne, R.H. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Research (40)*, 2115–2129.

Culberson, C.H. (1991). Dissolved Oxygen. *WHPO Publication (91)* 1.

Hasenmueller, E.A. (2011). The hydrology and geochemistry of urban and rural watersheds in east-central Missouri. Washington University in St. Louis.

Hydes, D.J., Aoyama, M., Aminot, A., Bakker, K., Becker, S., Coverly, S., et al. (2010). Determination of dissolved nutrients (N, P, Si) in seawater with high precision and inter-comparability using gas-segmented continuous flow analysers. *GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines*.

Jiang, L.Q., Pierrot, D., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Tilbrook, B., Alin, S., et al. (2022). Best practice data standards for discrete chemical oceanographic observations. *Frontiers in Marine Science (8)*, 705638.

Langdon, C. (2010) Determination of dissolved oxygen in seawater by Winkler titration using amperometric technique. *GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines*.

Pérez, F.F., Fraga, F. (1987) A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Marine Chemistry (21)*, 169–182.

Pérez, F.F., Ríos, A.F., Rellán, T., Álvarez, M. (2000). Improvements in a fast potentiometric seawater alkalinity determination, *Ciencias Marinas (26)*, 463–478.

SEAL Analytical (2015). AACE 7.06 Software Operation Manual

Seidel, M.P., DeGrandpre, M.D., Dickson, A.G., (2008). A sensor for in situ indicator-based measurements of seawater pH. *Marine Chemistry (109)*, 18–28.