

Seasonal air–sea CO₂ fluxes in the southern California Current off the Baja California Peninsula (Mexico)

Flujos estacionales de CO₂ entre el mar y la atmósfera en la región sur de la corriente de California frente a la península de Baja California (México)

Manuel Mariano-Matías^{1*}, Gilberto Gaxiola-Castro¹, Martín Efraín De la Cruz-Orozco¹, Francisco P Chavez²

¹ Departamento de Oceanografía Biológica, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Carretera Ensenada-Tijuana, no. 3918, Zona Playitas, CP 22860, Ensenada, Baja California, México.

² Monterey Bay Aquarium Research Institute, 7700 Sandholdt Road, Moss Landing, California 95039, USA.

* Corresponding author. E-mail: mmariano@cicese.edu.mx

ABSTRACT. Seasonal climatology of air–sea CO₂ exchange was estimated from *in situ* sea surface CO₂ partial pressure, temperature, salinity, and satellite wind data obtained from 2004 to 2011 in the southern region of the California Current, off the Baja California Peninsula (Mexico). The average annual CO₂ flux indicates that the study area is a source of CO₂ to the atmosphere (0.65 mmol m⁻² d⁻¹). It changes from being a source in summer (2.33 mmol m⁻² d⁻¹) and autumn (0.92 mmol m⁻² d⁻¹) to acting as a sink in winter (–0.26 mmol m⁻² d⁻¹) and spring (–0.37 mmol m⁻² d⁻¹). The area to the north of latitude 28°N (off Punta Eugenia) is a CO₂ sink (–0.42 mmol m⁻² d⁻¹), whereas the area to the south of this latitude is a source of CO₂ to the atmosphere (1.80 mmol m⁻² d⁻¹), mostly due to thermodynamic effects. The northern coastal zone is a permanent CO₂ sink (–1.29 mmol m⁻² d⁻¹). During the 2004 El Niño event the whole area contributed 2.00 mmol m⁻² d⁻¹ of CO₂ to the atmosphere, but during the 2011 La Niña the ocean absorbed 5.30 mmol m⁻² d⁻¹ as a result of physical and biological dynamics. The seasonal cycle is dominated by temperature rather than biological effects, except in the northern coastal area. It is necessary to continue with *in situ* measurements of the CO₂ system to have solid foundations to estimate the effect of the long-term increase in dissolved inorganic carbon on marine organisms.

Key words: CO₂ fluxes, interannual variability, El Niño, La Niña, California Current.

RESUMEN. La climatología estacional del flujo de CO₂ entre el mar y la atmósfera en la región sur de la corriente de California, frente a la península de Baja California, fue calculada con datos *in situ* de la presión parcial de CO₂, temperatura y salinidad recolectados de 2004 a 2011. Según el promedio anual del flujo de CO₂ (0.65 mmol m⁻² d⁻¹), la zona de estudio es una fuente de CO₂ a la atmósfera, y cambia de ser fuente en verano (2.33 mmol m⁻² d⁻¹) y otoño (0.92 mmol m⁻² d⁻¹) a ser sumidero en invierno (–0.26 mmol m⁻² d⁻¹) y primavera (–0.37 mmol m⁻² d⁻¹). La zona al norte de la latitud 28°N (frente a punta Eugenia) presenta condiciones de sumidero de CO₂ (–0.42 mmol m⁻² d⁻¹), mientras que la zona al sur de esta latitud se manifiesta como una fuente de CO₂ a la atmósfera (1.80 mmol m⁻² d⁻¹), lo cual es atribuible mayormente al efecto termodinámico. La zona costera norte es un sumidero permanente de CO₂ (–1.29 mmol m⁻² d⁻¹). Durante el evento de El Niño 2004 el océano aportó 2.00 mmol m⁻² d⁻¹ de CO₂ hacia la atmósfera, y durante el evento de La Niña 2011 el océano incorporó 5.30 mmol m⁻² d⁻¹ debido a un efecto combinado de factores físicos y biológicos. En el ciclo estacional predominaron los efectos de la temperatura en vez de los efectos biológicos, excepto en la zona costera norte. Es necesario continuar con las mediciones *in situ* del sistema del CO₂ para contar con bases sólidas que permitan estimar el efecto del aumento a largo plazo del carbono inorgánico disuelto del océano sobre los organismos.

Palabras clave: flujos de CO₂, variabilidad interanual, El Niño, La Niña, corriente de California.

INTRODUCTION

Over the past 2 centuries human activities have increased the concentration of CO₂ in the atmosphere by ~400 petagrams (1 Pg = 10¹⁵ g), that is, by ~40% (Zeebe 2012). Atmospheric CO₂ content has changed from 280 µatm before the industrial revolution to 407 µatm in recent times (NOAA 2016), and could reach 850 µatm in 2100 (Hoegh-Guldberg et al. 2014). Oceans absorb about 2 Pg C yr⁻¹ of the

INTRODUCCIÓN

En los últimos 2 siglos la actividad antropogénica ha incrementado la concentración atmosférica de CO₂ en ~400 petagramos (1 Pg = 10¹⁵ g), lo que representa un aumento de ~40% (Zeebe 2012). El contenido de CO₂ atmosférico ha cambiado de 280 µatm antes de la revolución industrial a 407 µatm en tiempos recientes (NOAA 2016), y puede llegar a 850 µatm en el año 2100 (Hoegh-Guldberg et al.

CO₂ emitted through human activities (Takahashi et al. 2009), but the absorption rate is not high enough to prevent the increase of CO₂ in the atmosphere. Since CO₂ is a greenhouse gas, global mean temperature has risen by 0.85 °C and an increase of ~4 °C relative to the global mean estimated from 1980 to 1999 has been reported for 2100 (IPCC 2014).

On average, oceans act as a net CO₂ sink but the direction and magnitude of the exchange of CO₂ with the atmosphere varies considerably over space and time. Hales et al. (2012) characterized the region of the Pacific Ocean between 22°N and 50°N (30 to 370 km offshore) as a source of atmospheric CO₂ of 0.60 mol C m⁻² yr⁻¹, a value 3 times higher than that estimated by Chavez et al. (2007) for the same area. De La Cruz-Orozco et al. (2010) studied air–sea CO₂ exchange off the Baja California Peninsula from October 2004 to October 2005, and on average it acted as a source of CO₂, with an annual value of 0.40 mol m⁻². The average annual CO₂ partial pressure (*p*CO₂) data collected from 1993 to 2001 by ships of opportunity off Baja California revealed that the area is a source of CO₂, but that it acts as a sink in winter and spring and is a source in summer and autumn (Hernández-Ayón et al. 2010).

In the California Current, corrosive water (pH less than 7.80) has been detected near the surface, a condition that was not expected to occur for some 50 years (Feely et al. 2008, Alin et al. 2012). Though some of the corrosive characteristics of these waters are the result of respiration processes in subsurface waters, the accumulation of atmospheric CO₂ continues, modifying the natural dynamics of the CO₂ cycle in coastal upwelling zones (Feely et al. 2008).

Large-scale events such as El Niño/Southern Oscillation (ENSO) affect the air–sea flux of carbon (FCO₂). During the 1997–1998 El Niño event, in the central California upwelling system (to the north of our study area), the FCO₂ fluctuated between –0.30 and –0.70 mol C m⁻² yr⁻¹, with inputs of 1.50 to 2.20 mol C m⁻² yr⁻¹ under 1999 La Niña conditions (Friederich et al. 2002). Off the tropical Pacific coast of Mexico (to the south of our study area), the FCO₂ ranged from –0.40 to 2.50 mmol C m⁻² d⁻¹ during the 2009 El Niño event and from –4.40 to 3.30 mmol C m⁻² d⁻¹ during the 2010 La Niña event (Franco et al. 2014). In the southern region of the California Current off the Baja California Peninsula, our area of interest, we would expect fluxes from the ocean to the atmosphere under El Niño conditions and from the atmosphere to the ocean under La Niña conditions.

Analysis of high-frequency (3-h) *p*CO₂ data obtained by sensors on an autonomous buoy moored off the northern coast of Baja California revealed that this coastal zone is a net source of CO₂ (~1.00 mol C m⁻² yr⁻¹) to the atmosphere (Reimer et al. 2013b, Muñoz-Anderson et al. 2015). Reimer et al. (2013b) concluded that 91% of the positive FCO₂ (source) was contributed during coastal upwelling events, and Muñoz-Anderson et al. (2015) found that the system acts

(2014). Los océanos absorben alrededor de 2 Pg C año⁻¹ del CO₂ emitido por las actividades antropogénicas (Takahashi et al. 2009); sin embargo, la tasa de absorción no es lo suficientemente alta para evitar el incremento del CO₂ en la atmósfera. Debido a que el CO₂ es un gas de efecto invernadero, las emisiones excedentes recientes han generado un aumento de 0.85 °C en la temperatura promedio del planeta y se ha anunciado un incremento de ~4 °C para 2100 relativo a la media global estimada de 1980 a 1999 (IPCC 2014).

En promedio, los océanos funcionan como un sumidero neto de CO₂, pero la dirección y magnitud del intercambio de CO₂ con la atmósfera varía considerablemente en espacio y tiempo. Hales et al. (2012) caracterizaron a la región del océano Pacífico entre 22°N y 50°N (30 a 370 km frente a la costa) como una fuente de CO₂ de 0.60 mol C m⁻² año⁻¹, valor 3 veces superior al estimado por Chavez et al. (2007) para la misma zona. De La Cruz-Orozco et al. (2010) evaluaron el intercambio de CO₂ entre el mar y la atmósfera frente a la península de Baja California de octubre de 2004 a octubre de 2005 y, en promedio, la zona actuó como una fuente de CO₂ con un flujo anual de 0.40 mol m⁻². A partir de datos de la presión parcial de CO₂ (*p*CO₂) recolectados de 1993 a 2001 frente a Baja California por barcos de oportunidad, Hernández-Ayón et al. (2010) concluyeron que en un balance anual la región es una fuente de CO₂, aunque presenta condiciones de sumidero en invierno y primavera y condiciones de fuente en verano y otoño.

En la corriente de California, se ha detectado agua corrosiva (pH menor que 7.80) cercana a la superficie, la cual se esperaba incidiera hasta dentro de 50 años (Feely et al. 2008, Alin et al. 2012). Aunque parte de estas características corrosivas se deben a procesos naturales de la respiración en aguas subsuperficiales, la acumulación de CO₂ atmosférico continúa y está modificando la dinámica natural del ciclo del CO₂ en las zonas de surgencias costeras (Feely et al. 2008).

Los eventos de gran escala como el ciclo de El Niño Oscilación del Sur (ENOS) afectan el flujo de carbono entre el mar y la atmósfera (FCO₂). Durante el evento de El Niño 1997–1998, en la zona de surgencias costeras de la región central de la corriente de California (al norte de nuestra área de estudio), el FCO₂ fluctuó entre –0.30 y –0.70 mol C m⁻² año⁻¹, pero los aportes fueron de 1.50 a 2.20 mol C m⁻² año⁻¹ bajo condiciones de La Niña 1999 (Friederich et al. 2002). En la zona costera del Pacífico tropical frente a México (al sur de nuestra área de estudio), el FCO₂ fue de –0.40 a 2.50 mmol C m⁻² d⁻¹ durante el evento de El Niño 2009 y de –4.40 a 3.30 mmol C m⁻² d⁻¹ durante el evento de La Niña 2010 (Franco et al. 2014). Para la región sur de la corriente de California frente a la península de Baja California, nuestra área de interés, se espera que el flujo sea del océano a la atmósfera en condiciones de El Niño y en dirección inversa en condiciones de La Niña.

Con un análisis de datos de alta frecuencia (cada 3 h) de la *p*CO₂ obtenida por medio de sensores localizados en una

as a slight sink ($0.06 \text{ mol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) during non-upwelling periods.

Few studies have been published on the seasonal variability of air–sea CO₂ exchange in the southern region of the California Current off Baja California. In this paper we present an analysis of $p\text{CO}_2$ and FCO_2 calculated with *in situ* data from 22 oceanographic cruises. This database allows us to affirm that the results are robust for the study area and contribute significantly to the knowledge of the spatial and seasonal variability of $p\text{CO}_2$ and FCO_2 in this region. The data also indicate that the temporal variations and intrinsic controls are subject to dynamic spatial variations and should be examined individually in each spatial domain.

MATERIALS AND METHODS

The Pacific Ocean off the Baja California Peninsula presents high spatial and temporal variability caused mainly by the physical dynamics derived from changes in the intensity of flow of the California Current (Durazo and Baumgartner 2002); coastal upwelling events (Pérez-Brunius et al. 2007); the presence of fronts, meanders, and eddies (Barocio-León et al. 2007); and seasonal and interannual variability (Aguirre-Hernández et al. 2004, Gaxiola-Castro et al. 2008). Because of its seasonal variability, the study area comprising the southern region of the California Current has been divided into northern and southern portions at latitude 28°N (Durazo 2015).

In the southern region of the California Current, the IMECOCAL (Spanish acronym for Mexican Research of the California Current) program undertakes oceanographic cruises 4 times a year (winter, spring, summer, and autumn) off the Baja California Peninsula, between ~30 and ~220 km offshore. The sampling grid consists of 90 stations, separated by ~37 km, arranged in lines perpendicular to the coast, with a distance of ~70 km between hydrographic lines (Fig. 1a). In this paper we analyze the hydrographic and surface $p\text{CO}_2$ data obtained during 22 cruises carried out between 2004 and 2011 (Fig. 1b).

During the oceanographic cruises, casts were made with a Sea-Bird Electronics 911 plus CTD (calibrated by the manufacturer), coupled to a rosette fitted with 5-L Niskin bottles. The CTD contained sensors to measure temperature, salinity, and dissolved oxygen. Water samples were taken with the Niskin bottles at discrete depths (0, 10, 20, 50, 100, 150, and 200 m) to analyze dissolved oxygen and phytoplankton chlorophyll *a*.

The samples for the dissolved oxygen analysis were collected in 125-mL glass bottles and were analyzed on board by the micro-Winkler method (Helm et al. 2009). The linear correlation coefficient between the discrete dissolved oxygen values obtained with the micro-Winkler method and those derived by the CTD was 0.96 ($n = 346$, $P < 0.05$). Based on the CTD oxygen data, the percentage of oxygen saturation (%OS) was estimated with the Weiss (1970) equations.

boya autónoma anclada frente a la costa norte de Baja California, se determinó que esta zona costera es una fuente neta de CO₂ hacia la atmósfera ($\sim 1.00 \text{ mol C mm}^{-2} \text{ año}^{-1}$) (Reimer et al. 2013b, Muñoz-Anderson et al. 2015). Reimer et al. (2013b) concluyeron que durante los eventos de surgencias costeras hubo un aporte del 91% de los valores de flujo positivo (fuente) de CO₂, y Muñoz-Anderson et al. (2015) encontraron que el sistema es un leve sumidero ($0.06 \text{ mol C m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) durante los periodos sin surgencias.

Son escasos los trabajos publicados tendientes a resolver la variabilidad estacional de los flujos de CO₂ entre el mar y la atmósfera en la región sur de la corriente de California frente a Baja California. En este artículo se presenta el análisis de la $p\text{CO}_2$ y el FCO_2 calculado con datos *in situ* de 22 cruceros oceanográficos. Esta base de datos nos permite sostener que los resultados son robustos para la zona de estudio y contribuyen de forma significativa al conocimiento acerca de la variabilidad espacial y estacional de la $p\text{CO}_2$ y el FCO_2 en esta región. También indican que las variaciones temporales y los controles intrínsecos están sujetos a variaciones espaciales muy dinámicas y deben ser examinados de forma individual en cada dominio espacial.

MATERIALES Y MÉTODOS

El océano Pacífico frente a la península de Baja California presenta alta variabilidad espacial y temporal ocasionada principalmente por la dinámica física derivada de cambios en la intensidad del flujo de la corriente de California (Durazo and Baumgartner 2002); eventos de surgencias costeras (Pérez-Brunius et al. 2007); la presencia de frentes, meandros y remolinos (Barocio-León et al. 2007); y la variabilidad estacional e interanual (Aguirre-Hernández et al. 2004, Gaxiola-Castro et al. 2008). Debido a su variabilidad estacional, la región de estudio, que comprende la región sur de la corriente de California, se ha dividido en porción norte y porción sur a partir de 28°N de latitud (Durazo 2015).

En la región sur de la corriente de California, el programa Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California (IMECOCAL) realiza cruceros oceanográficos 4 veces al año (invierno, primavera, verano y otoño) frente a la península de Baja California, entre ~30 km frente a la costa y 220 km en mar abierto. La malla regular de muestreo se conforma de 90 estaciones, separadas por ~37 km y arregladas en líneas perpendiculares a la costa; la distancia entre las líneas hidrográficas es de ~70 km (Fig. 1a). En este trabajo se analizó la información hidrográfica y de la $p\text{CO}_2$ superficial obtenida durante 22 cruceros realizados entre 2004 y 2011 (Fig. 1b).

Durante las campañas oceanográficas, se hicieron lances con un CTD Sea-Bird Electronics 911 Plus, calibrado por el fabricante, acoplado a una roseta con botellas Niskin de 5 L de capacidad. El CTD contenía sensores para medir temperatura, salinidad y oxígeno disuelto. De manera adicional, se tomaron muestras de agua con botellas Niskin de 5 L de capacidad a las profundidades discretas de 0, 10, 20, 50, 100,

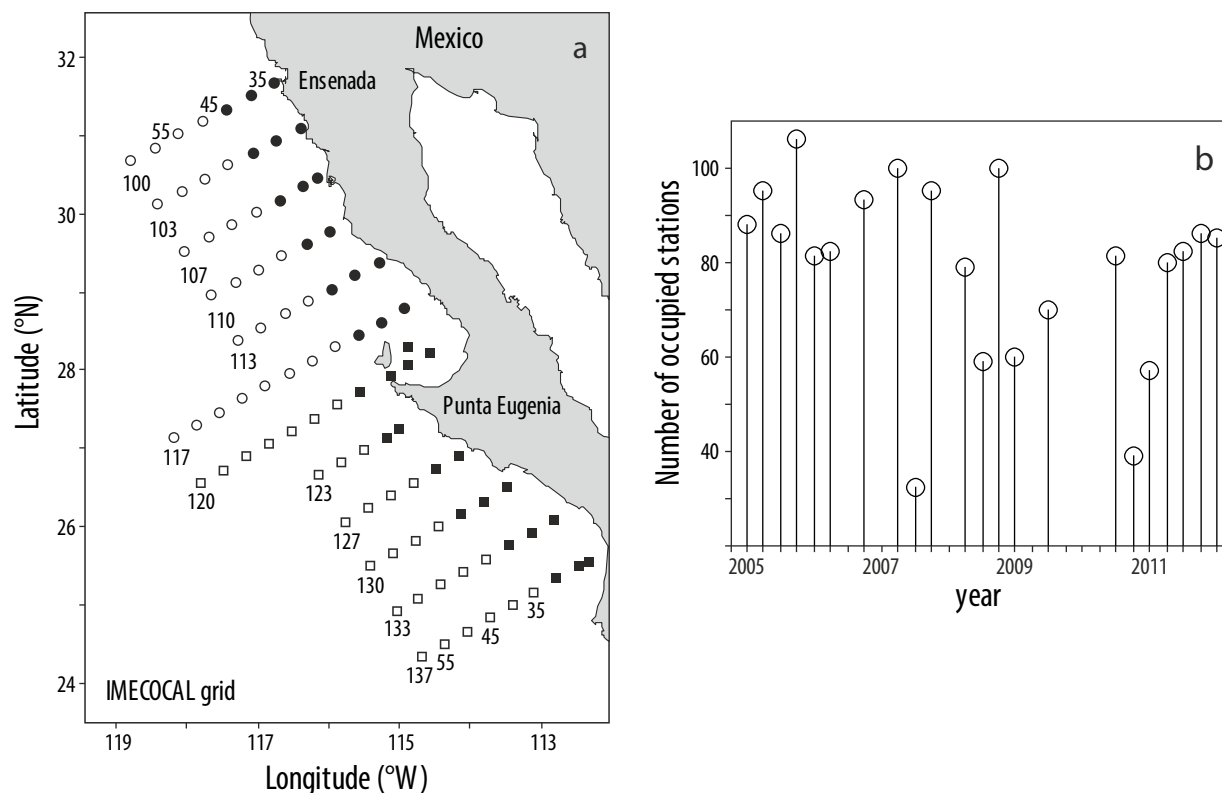


Figure 1. (a) Zonification of the study area and sampling sites of the IMECOCAL program. Clear circles and squares indicate the stations in the northern oceanic zone and southern oceanic zone, respectively. Black circles and squares indicate the stations in the northern coastal zone and southern coastal zone, respectively. **(b)** Distribution of the number of hydrographic stations occupied during the IMECOCAL cruises conducted from 2004 to 2011.

Figura 1. (a) Zonificación del área de estudio y sitios de muestreo del programa IMECOCAL. Los círculos y cuadros vacíos indican las estaciones en la zona oceánica norte y zona oceánica sur, respectivamente. Los círculos y cuadros rellenos indican las estaciones en la zona costera norte y zona costera sur, respectivamente. **(b)** Distribución del número de estaciones hidrográficas visitadas durante los cruceros IMECOCAL de 2004 a 2011.

The water aliquots for the chlorophyll *a* analysis were collected in 1-L dark plastic bottles, and the concentration was determined using Turner Designs 10-AU-05 and Trilogy (model 7200–000) fluorometers by the method proposed by Holm-Hansen et al. (1965) and modified by Venrick and Hayward (1984). Further details of the collection methods and analysis used by the IMECOCAL program can be found at <http://imecocal.cicese.mx>.

Sea surface $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_{2\text{sea}}$) was analyzed using an automated continuous flow LI-COR 6262 system that measures the mole fraction of CO_2 in dry air ($x\text{CO}_2$). Seawater was pumped from an intake in the ship's hull (below the waterline, ~2.50 m depth). It flowed to a thermo-salinometer and then to the LI-COR 6262 analyzer, both located in the dry laboratory. The accuracy of the LI-COR 6262 analyzer for the $p\text{CO}_{2\text{sea}}$ measurements is $\pm 1 \mu\text{atm}$ and it autocalibrated every 2 h against commercial standard CO_2 obtained from the National Institute of Standards and Technology and the National Oceanic Atmospheric Administration Climate Monitoring Diagnostic Laboratory (Friederich et al. 2002).

150 y 200 m para el análisis de oxígeno disuelto y clorofila *a* del fitoplancton.

Las muestras para el análisis de oxígeno disuelto se recolectaron en botellas de vidrio de 125 mL y se analizaron en el laboratorio del barco con el método microWinkler (Helm et al. 2009). El coeficiente de correlación lineal entre los valores discretos de oxígeno disuelto obtenidos por el método microWinkler y los valores derivados del CTD fue de 0.96 ($n = 346$, $P < 0.05$). A partir de los datos de oxígeno del CTD, se calculó el porcentaje de saturación de oxígeno (%SO) con las ecuaciones de Weiss (1970).

Las alícuotas de agua para el análisis de clorofila *a* se recolectaron en botellas de plástico oscurecidas de 1 L de capacidad, y la concentración se determinó con los fluorímetros Turner Designs 10-AU-05 y Trilogy (modelo 7200–000) con el método de Holm-Hansen et al. (1965) modificado por Venrick y Hayward (1984). Más detalles de los métodos de recolecta de las muestras y los análisis utilizados por el programa IMECOCAL se pueden consultar en <http://imecocal.cicese.mx>.

Further details of how the $p\text{CO}_2$ data were obtained and processed can be found in Reimer et al. (2013a). Since the $p\text{CO}_{2\text{sea}}$ data were obtained continuously during navigation, it was necessary to obtain an average during the time (~40 min) that the boat remained at each sampling station in order to associate them with the discrete temperature, salinity, %OS, and chlorophyll a data.

The sea–air CO₂ exchange was calculated using the following equation: $\text{FCO}_2 = K_w \times K_0 \times (\Delta p\text{CO}_2)$, where K_w is the CO₂ transfer coefficient as a function of wind speed (Wanninkhof 2014), K_0 is the CO₂ solubility coefficient as a function of temperature and salinity (Weiss 1974), and $\Delta p\text{CO}_2$ is the difference between the $p\text{CO}_2$ in seawater ($p\text{CO}_{2\text{sea}}$) and in the atmosphere ($p\text{CO}_{2\text{air}}$). By convention, negative FCO_2 values indicate fluxes from the atmosphere to the ocean and positive values indicate fluxes from the ocean to the atmosphere. Atmospheric CO₂ is well mixed and its partial pressure varies within a very narrow range relative to its mean value (Sarmiento and Gruber 2006); hence, the daily $p\text{CO}_{2\text{air}}$ data were obtained from http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2. These data correspond to measurements taken at Mauna Loa Observatory, Hawaii, from 2004 to 2011. Based on this information, $p\text{CO}_{2\text{air}}$ averages were obtained for the period close to each oceanographic campaign and used to calculate an average $p\text{CO}_{2\text{air}}$ value for each of the 22 cruises analyzed. Monthly ocean surface wind speed data (spatial resolution of $0.25^\circ \times 0.25^\circ$) were obtained from http://podaac.jpl.nasa.gov/DATA_CATALOG/ccmpinfo.html; they are the product of cross calibration of several multiplatforms (Atlas et al. 2011).

The seasonal climatology of temperature, salinity, chlorophyll, %OS, $p\text{CO}_2$, and FCO_2 was calculated for the period under study (5 winters, 6 springs, 5 summers, and 6 autumns). Since the sampling grid was not always entirely covered, the averages were calculated with the number of data available for each cruise using an arithmetic mean. To minimize measurement errors, the values that fell outside the range of 3 standard deviations were eliminated. To determine the response of $p\text{CO}_2$ and FCO_2 to the ENSO cycle in the region, we analyzed the effects during its warm phase (El Niño) in autumn 2004 and during its cold phase (La Niña) in spring 2011, both events identified according to the Multivariate ENSO Index (http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml).

RESULTS

The seasonal climatology (2004–2011) of sea surface temperature showed a latitudinal gradient, with higher values in the southern portion (below line 120) and lower values in the northern portion (above line 120) of the IMECOCAL grid (Fig. 2). Surface temperature showed 2 different conditions: lower values in winter (16.50 °C; Fig. 2a) and spring (16.30 °C; Fig. 2b), and higher values in summer (19.90 °C;

La $p\text{CO}_2$ en la superficie del mar ($p\text{CO}_{2\text{mar}}$) se evaluó con un sistema LI-COR 6262 de flujo continuo totalmente automatizado que mide la fracción molar del CO₂ en aire seco ($x\text{CO}_2$). El agua de mar fue bombeada desde una toma localizada en el casco del buque (por debajo de la línea de flotación, ~2.50 m de profundidad); el agua fluía hacia el termosalinómetro y posteriormente al LI-COR 6262, ambos colocados en el laboratorio seco del buque. La precisión del LI-COR 6262 en las mediciones de la $p\text{CO}_{2\text{mar}}$ fue de $\pm 1 \mu\text{atm}$ y se autocalibró cada 2 h con CO₂ comercial estándar obtenido del National Institute of Standards Technology y la National Oceanic Atmospheric Administration Climate Monitoring Diagnostic Laboratory (Friederich et al. 2002). Para mayores detalles de la obtención de los datos de la $p\text{CO}_2$ y su procesamiento, ver Reimer et al. (2013a). Debido a que los datos de la $p\text{CO}_{2\text{mar}}$ se obtuvieron de forma continua durante la navegación, fue necesario obtener un promedio durante el tiempo (~40 min) que el barco permaneció en cada estación de muestreo, con la finalidad de acoplarlos con los datos superficiales discretos de temperatura, salinidad, %SO y clorofila a .

El flujo de CO₂ entre el océano y la atmósfera fue calculado con la siguiente ecuación: $\text{FCO}_2 = K_w \times K_0 \times (\Delta p\text{CO}_2)$, donde K_w es el coeficiente de transferencia del CO₂ en función de la velocidad del viento (Wanninkhof 2014), K_0 es el coeficiente de solubilidad del CO₂ en función de la temperatura y salinidad (Weiss 1974) y $\Delta p\text{CO}_2$ es la diferencia entre la $p\text{CO}_{2\text{mar}}$ y la $p\text{CO}_2$ en la atmósfera ($p\text{CO}_{2\text{atm}}$). Por convención, los valores negativos de FCO_2 indican flujos de la atmósfera hacia el océano y los positivos indican flujos en sentido inverso. El CO₂ en la atmósfera está bien mezclado y su presión parcial varía en un intervalo muy estrecho con respecto a su valor medio (Sarmiento y Gruber 2006); por ello, los datos diarios de la $p\text{CO}_{2\text{atm}}$ se obtuvieron de la página http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2. Estos datos corresponden a mediciones realizadas en el observatorio ubicado en Mauna Loa, Hawaii, de 2004 a 2011. A partir de esta información, se obtuvieron los promedios de la $p\text{CO}_{2\text{atm}}$ del periodo cercano a cada campaña oceanográfica, y con éstos se calculó un valor promedio de $p\text{CO}_{2\text{atm}}$ para cada uno de los 22 cruceros analizados. Los datos mensuales de la velocidad del viento en la superficie del océano (resolución espacial de $0.25^\circ \times 0.25^\circ$) se obtuvieron de http://podaac.jpl.nasa.gov/DATA_CATALOG/ccmpinfo.html, y son resultado de la calibración cruzada de varias multiplataformas (Atlas et al. 2011).

Se calculó la climatología estacional de la temperatura, salinidad, clorofila, %SO, $p\text{CO}_2$ y FCO_2 durante el periodo de muestreo (5 inviernos, 6 primaveras, 5 veranos y 6 otoños). Debido a que la malla de muestreo no siempre se cubrió en su totalidad, los promedios se calcularon con el número de datos disponible en cada crucero usando una media aritmética. Para minimizar errores de medición, se

Fig. 2c) and autumn (20.20 °C; Fig. 2d). A longitudinal pattern was persistent in the northern portion, with lower values close to shore and higher values in the open sea. A latitudinal pattern predominated in the southern portion, with isotherms perpendicular to the coast, particularly in summer and autumn (Fig. 2c, d).

The seasonal climatology of sea surface salinity showed a latitudinal gradient, with isohalines perpendicular to the coast (Fig. 3a, c). A longitudinal pattern was observed only in spring in the northern coastal zone (NCZ), from Punta Eugenia to Ensenada (Fig. 3b), with isohalines parallel to the coast and extending ~50 km offshore. The mean salinity values were higher in autumn (33.65; Fig. 3d) and winter (33.62; Fig. 3a), and lower in spring (33.53; Fig. 3b) and summer (33.57; Fig. 3c).

Chlorophyll and %OS showed an inshore-offshore gradient, with higher values close to shore and lower values

eliminaron aquellos datos cuyo valor estuvo fuera del intervalo de 3 desviaciones estándar. Para conocer la respuesta de la pCO_2 y el FCO_2 ante el ciclo ENOS en la región de estudio, se analizaron los efectos durante la fase cálida (El Niño), que impactó en el otoño de 2004, y la fase fría (La Niña), que impactó en la primavera de 2011, ambos eventos identificados de acuerdo con el Índice Multivariado de ENOS (http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensyears.shtml).

RESULTADOS

La climatología estacional (2004–2011) de la temperatura superficial del mar mostró un gradiente latitudinal, donde los valores mayores se ubicaron en la porción sur (de la línea 120 hacia el sur) y los valores menores en la porción norte (arriba de la línea 120) (Fig. 2). La temperatura superficial del mar

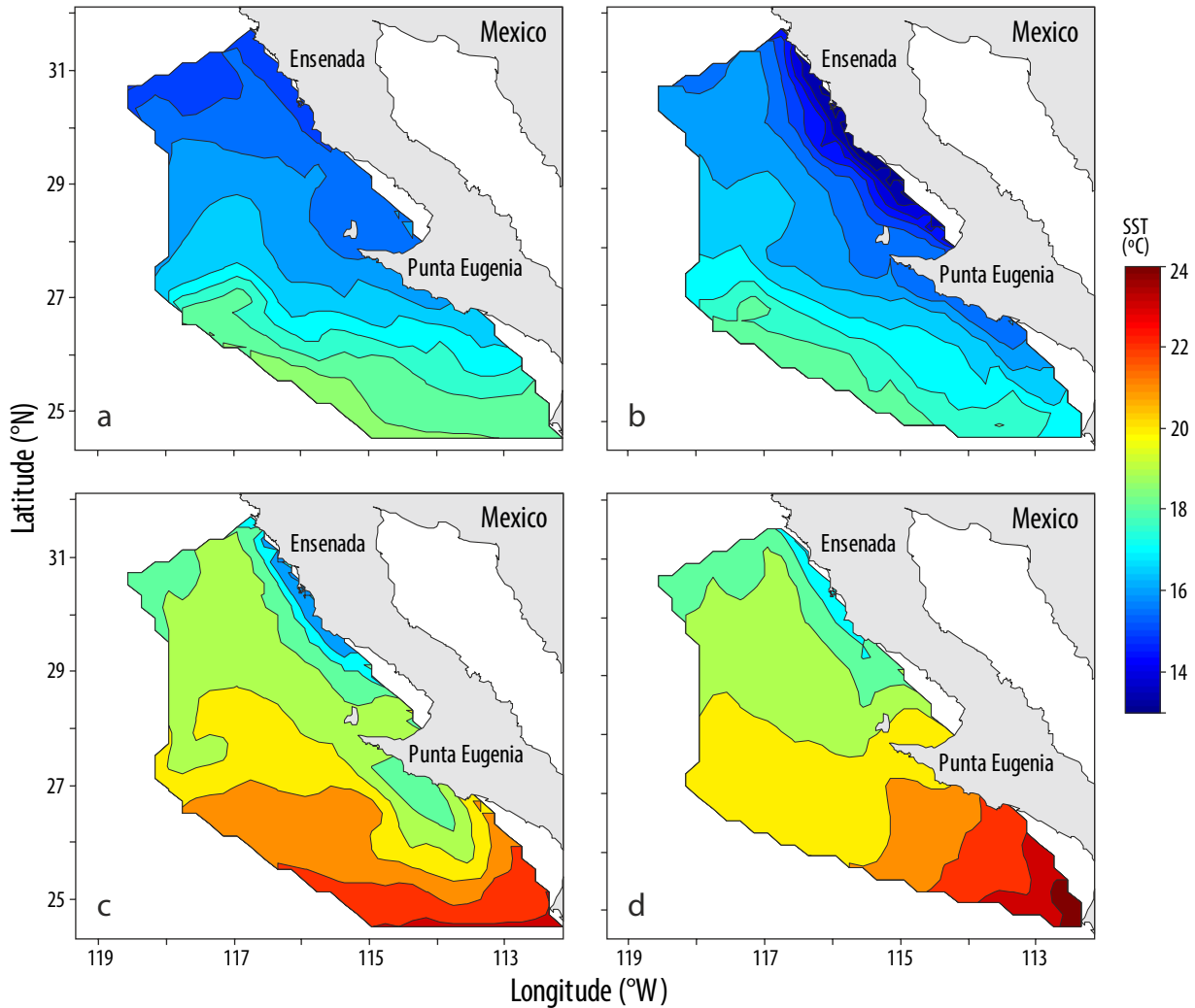


Figure 2. Seasonal climatology (2004–2011) of sea surface temperature (SST, °C) in (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) autumn.
Figura 2. Climatología estacional (2004–2011) de la temperatura superficial del mar (SST, °C) en (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño.

towards the open sea. Mean chlorophyll concentration was higher in spring (0.88 mg m^{-3} ; Fig. 4b) and the isolines of 0.50 mg m^{-3} extended $\sim 100 \text{ km}$ offshore. A plume of chlorophyll values exceeding 0.50 mg m^{-3} that extends from Punta Eugenia to $\sim 140 \text{ km}$ offshore (Fig. 4a, c) can be observed in all the seasons. The relative chlorophyll maximum values occurred in the NCZ. During winter and spring, chlorophyll concentrations ranged from 0.50 to 1.50 mg m^{-3} in the southern coastal zone (SCZ). The longitudinal pattern of %OS distribution was more pronounced in summer (Fig. 5c), with isolines of 100%OS parallel to the peninsula between the coast and $\sim 100 \text{ km}$ offshore, particularly in the NCZ. Saturation values below 100% predominated in winter (97%OS; Fig. 5a), indicating a predominance of the thermodynamic effect. In spring (Fig. 5b), the area off Ensenada had saturation values above 110%, with isolines parallel to the peninsula between the coast and $\sim 100 \text{ km}$ offshore. In summer, the

presentó 2 condiciones muy diferenciadas: valores menores en invierno ($16.50 \text{ }^\circ\text{C}$; Fig. 2a) y primavera ($16.30 \text{ }^\circ\text{C}$; Fig. 2b), y valores mayores en verano ($19.90 \text{ }^\circ\text{C}$; Fig. 2c) y otoño ($20.20 \text{ }^\circ\text{C}$; Fig. 2d). En general, la porción norte presentó un patrón longitudinal muy persistente de temperatura, en el cual los valores más bajos se presentaron cerca de la costa y los más altos en mar abierto. En la porción sur predominó el patrón latitudinal con isotermas perpendiculares a la costa, particularmente en verano y otoño (Fig. 2c, d).

La distribución promedio de la salinidad superficial del mar presentó un gradiente latitudinal con isohalinas perpendiculares a la costa (Fig. 3a, c). Solamente en primavera se apreció un patrón longitudinal en la zona costera norte (ZCN), desde punta Eugenia hasta Ensenada (Fig. 3b), donde las isohalinas paralelas a la costa se extendieron $\sim 50 \text{ km}$ hacia mar abierto. Los valores promedio de salinidad fueron mayores en otoño (33.65 ; Fig. 3d) e invierno (33.62 ; Fig. 3a),

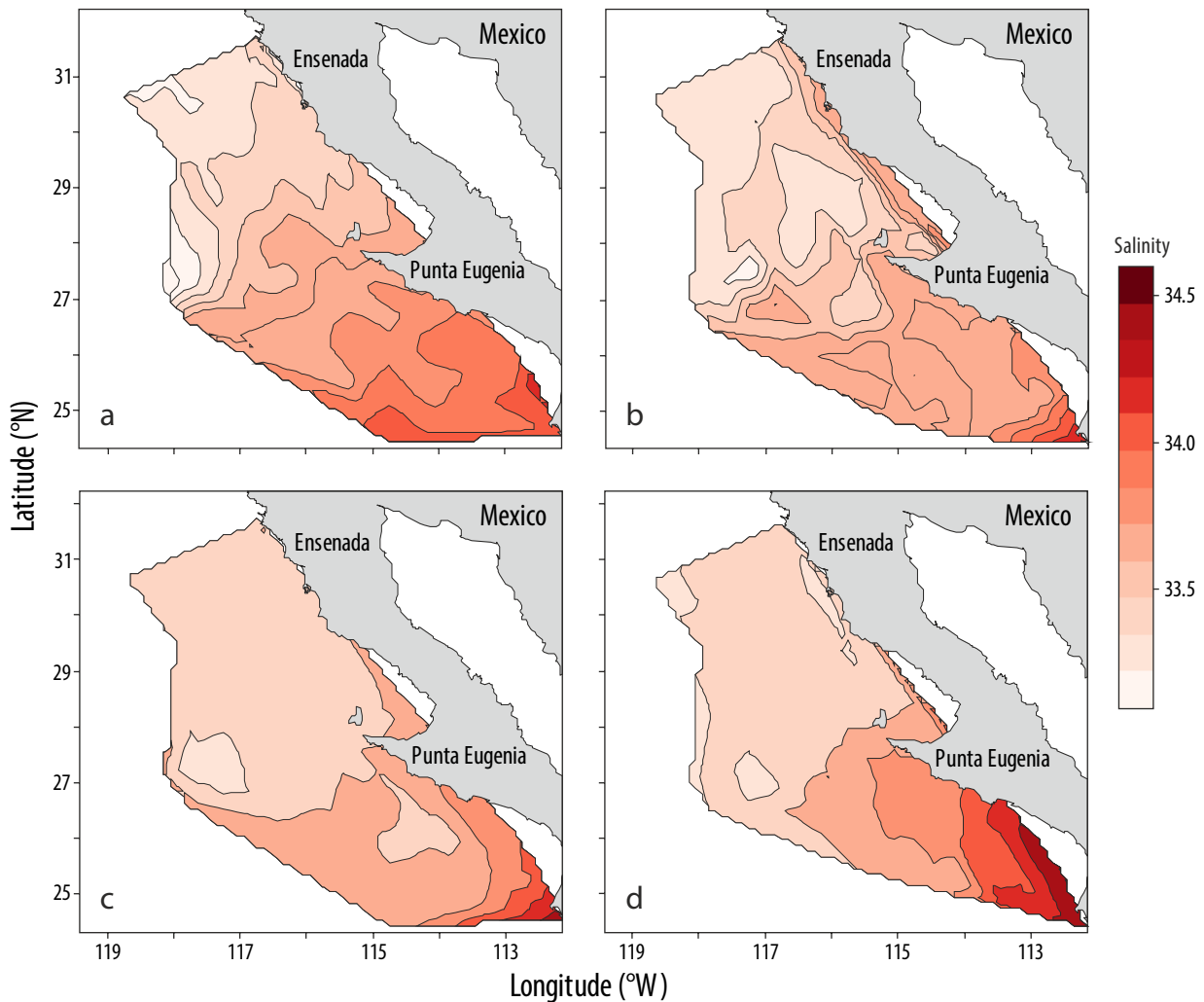


Figure 3. Seasonal climatology (2004–2011) of sea surface salinity in (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) autumn.

Figura 3. Climatología estacional (2004–2011) de la salinidad superficial del mar en (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño.

>100%OS conditions persisted off Ensenada, but the isolines parallel to the peninsula covered an area between the coast and ~30 km offshore.

In general, the seasonal climatology of $pCO_{2\text{sea}}$ showed a latitudinal pattern, with higher values in the southern portion and lower in the northern portion of the study area (Fig. 6); these values are associated with spatial changes in sea surface temperature. The 380 μatm isoline perpendicular to the coast was situated at ~29°N in autumn (Fig. 6d) and moved to ~27°N in winter (Fig. 6a). In spring (Fig. 6b), the coastal area to the south of Ensenada stands out, with $pCO_{2\text{sea}}$ values below 350 μatm and isolines parallel to the peninsula between the coast and ~80 km offshore. In summer (Fig. 6c), the area covered by the isoline with values below 350 μatm decreased (from the coast to ~40 km offshore), and values higher than 400 μatm predominated in the oceanic fringe at 29°N and to the south of the study area. The coastal zone to the north of Punta Eugenia consistently had low pCO_2 values

y menores en primavera (33.53; Fig. 3b) y verano (33.57; Fig. 3c).

La clorofila y el %SO presentaron un gradiente costa-océano, en el cual los valores mayores se ubicaron cerca de la costa y los menores hacia mar abierto. La mayor concentración promedio de clorofila se presentó en primavera (0.88 mg m^{-3} ; Fig. 4b) y las isolíneas de 0.50 mg m^{-3} se extendieron ~100 km hacia mar abierto. Es notoria la lengüeta de concentración de clorofila con valores superiores a los 0.50 mg m^{-3} que sale de punta Eugenia y se extiende hasta ~140 km fuera de la costa (Fig. 4a, c) en todas las estaciones del año. En la ZCN se presentaron los máximos valores relativos de clorofila en cada estación del año. Durante invierno y primavera, las concentraciones de clorofila fueron de 0.50 a 1.50 mg m^{-3} en la zona costera sur (ZCS). El patrón longitudinal de distribución del %SO fue más pronunciado en verano (Fig. 5c), cuando las isolíneas de 100% de saturación se observaron paralelas a la península entre la costa

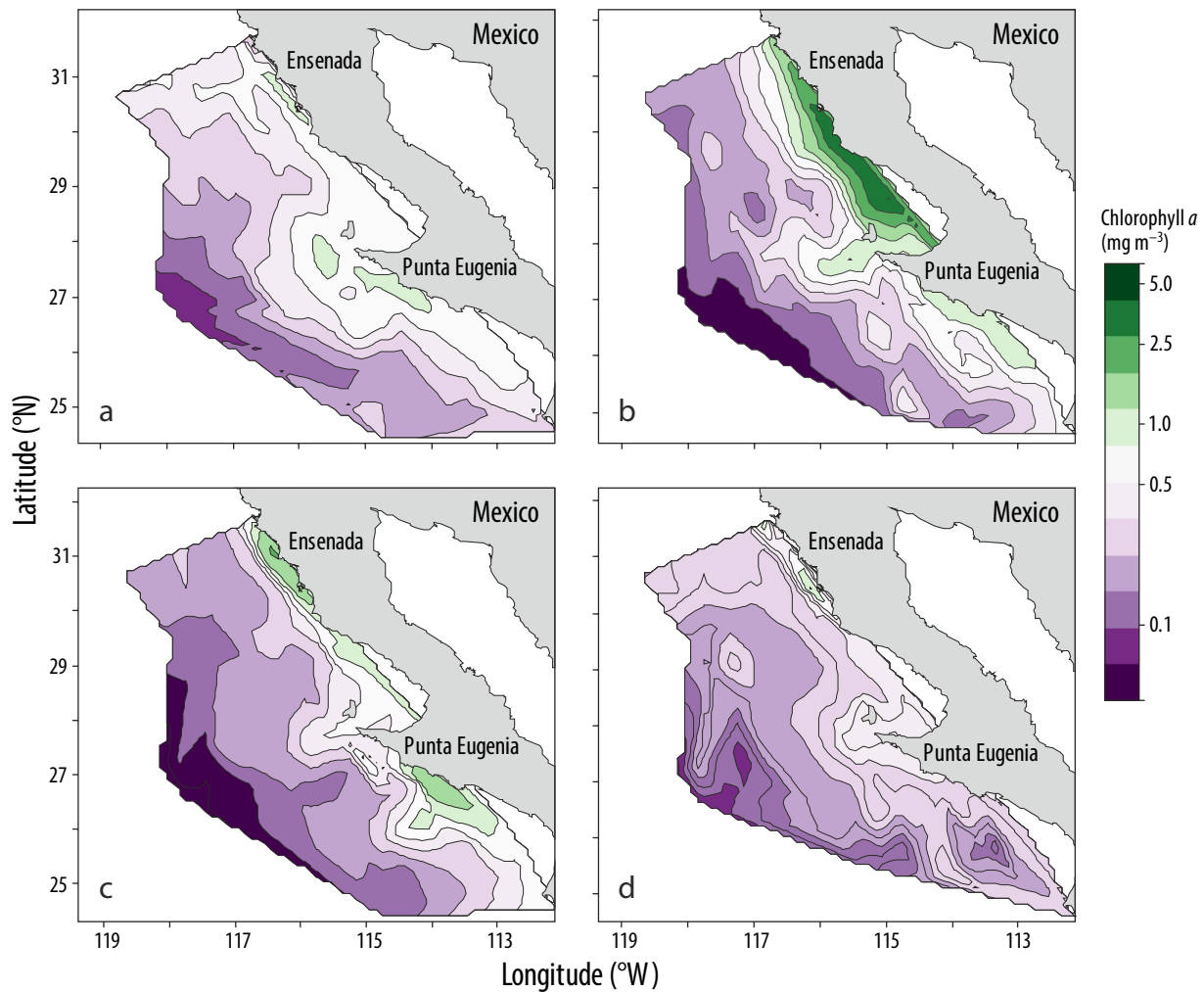


Figure 4. Seasonal climatology (2004–2011) of sea surface chlorophyll a (mg m^{-3}) in (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) autumn.

Figura 4. Climatología estacional (2004–2011) de la concentración de clorofila a (mg m^{-3}) en la superficie del mar en (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño.

(372 μatm), indicating that it acted as a possible CO₂ sink during the seasonal cycle. The $p\text{CO}_2$ climatology revealed a temporal pattern similar to that of temperature: lower values in winter (378 μatm ; Fig. 6a) and spring (388 μatm ; Fig. 6b) and higher in summer (410 μatm ; Fig. 6c) and autumn (395 μatm ; Fig. 6d).

Air–sea FCO₂ showed a latitudinal distribution pattern, with higher values in the southern portion and lower in the northern portion (Fig. 7), similar to the distribution of $p\text{CO}_2$ (Fig. 6). In winter (Fig. 7a), the coverage of the area with negative values extended to $\sim 26^\circ\text{N}$ in the northern oceanic zone (NOZ) and to 28°N in the NCZ. Further south, the values were predominantly positive, on average 0.85 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. In spring (Fig. 7b), the NCZ stands out, with FCO₂ values above $-6.00 \text{ mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ and isolines parallel to the coast and extending $\sim 80 \text{ km}$ offshore. An area with positive

y $\sim 100 \text{ km}$ mar adentro, particularmente en la ZCN. En invierno predominaron valores por debajo del 100% de saturación (97%SO; Fig. 5a), lo cual indica que predomina el efecto termodinámico. En primavera (Fig. 5b) destaca el área frente a Ensenada con valores superiores al 110% de saturación e isolíneas paralelas a la península entre la costa y $\sim 100 \text{ km}$ mar adentro. En verano permanecieron las condiciones de saturación superiores al 100% frente a la costa de Ensenada, pero las isolíneas paralelas a la península cubrieron un área entre la costa y $\sim 30 \text{ km}$ mar adentro.

En general, la $p\text{CO}_{2\text{mar}}$ presentó un patrón de distribución latitudinal, con valores mayores en la porción sur y menores en la porción norte (Fig. 6); estos valores estuvieron asociados al cambio espacial de la temperatura superficial del mar. La isolínea de 380 μatm perpendicular a la costa se ubicó a $\sim 29^\circ\text{N}$ en otoño (Fig. 6d) y se desplazó hasta $\sim 27^\circ\text{N}$ en

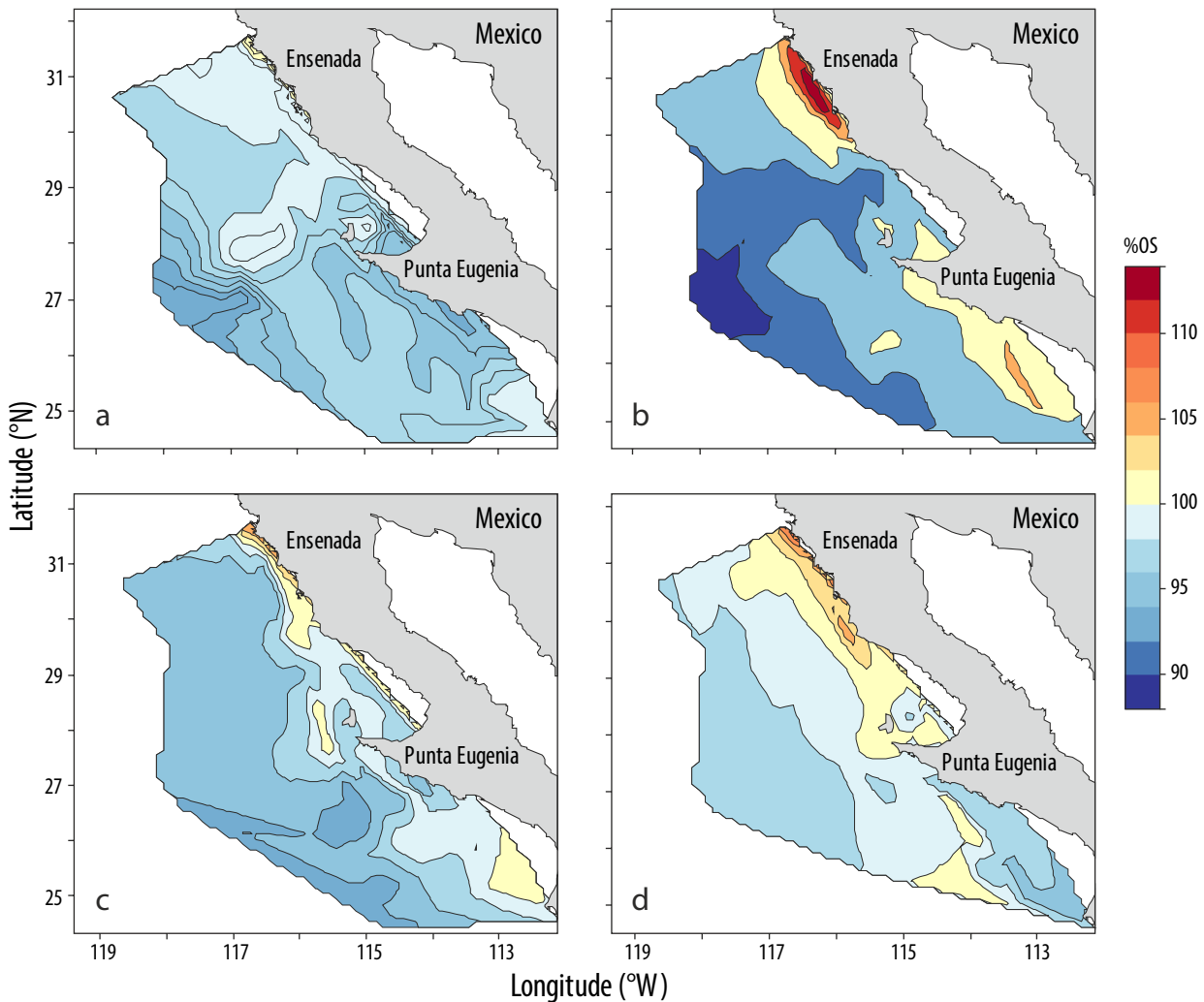


Figure 5. Seasonal climatology (2004–2011) of sea surface dissolved oxygen saturation (%OS) in (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) autumn.

Figura 5. Climatología estacional (2004–2011) del porcentaje de saturación del oxígeno disuelto (%OS) en la superficie del mar en (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño.

FCO₂ values (1.25 mmol m⁻² d⁻¹) extended from ~28.5°N in the NOZ towards Punta Eugenia and covered practically all the southern portion of the study area. In summer (Fig. 7c), the coverage of the negative flows decreased in the NCZ (extending ~40 km offshore) and the positive flows predominated. A fringe with positive FCO₂ values between 1.20 and 1.80 mmol m⁻² d⁻¹ occurred in the NOZ (31°N) and extended southwards covering the southern oceanic zone (SOZ) and the SCZ, with values reaching 6.00 mmol m⁻² d⁻¹. In autumn (Fig. 7d), the area to the north of 28°N showed negative fluxes of up to -3.00 mmol m⁻² d⁻¹ (Fig. 7d), but to the south of this latitude, the values were positive, of up to 3.50 mmol m⁻² d⁻¹. The NCZ consistently had negative FCO₂ values, indicating that it acts as a CO₂ sink during the seasonal cycle. The FCO₂ climatology revealed a similar pattern to that of pCO₂: negative fluxes in winter (-0.26 mmol m⁻² d⁻¹; Fig. 7a)

invierno (Fig. 6a). En primavera (Fig. 6b), sobresale el área costera al sur de Ensenada con valores de pCO_{2mar} inferiores a 350 µatm e isolíneas paralelas a la península entre la costa y ~80 km mar adentro. En verano (Fig. 6c), la isolínea con valores inferiores a 350 µatm disminuyó su cobertura y cubrió un área entre la costa y ~40 km hacia mar abierto; además, predominaron valores superiores a 400 µatm en una franja oceánica a 29°N, la cual se desplazó hacia el sur del área de estudio. La zona costera al norte de punta Eugenia mostró valores de pCO₂ bajos (372 µatm) de manera permanente, lo que indica que fue un posible sumidero de CO₂ en el ciclo estacional. La climatología de la pCO₂ manifestó un patrón temporal similar al de la temperatura: valores menores en invierno (378 µatm; Fig. 6a) y primavera (388 µatm; Fig. 6b) y valores mayores en verano (410 µatm; Fig. 6c) y otoño (395 µatm; Fig. 6d).

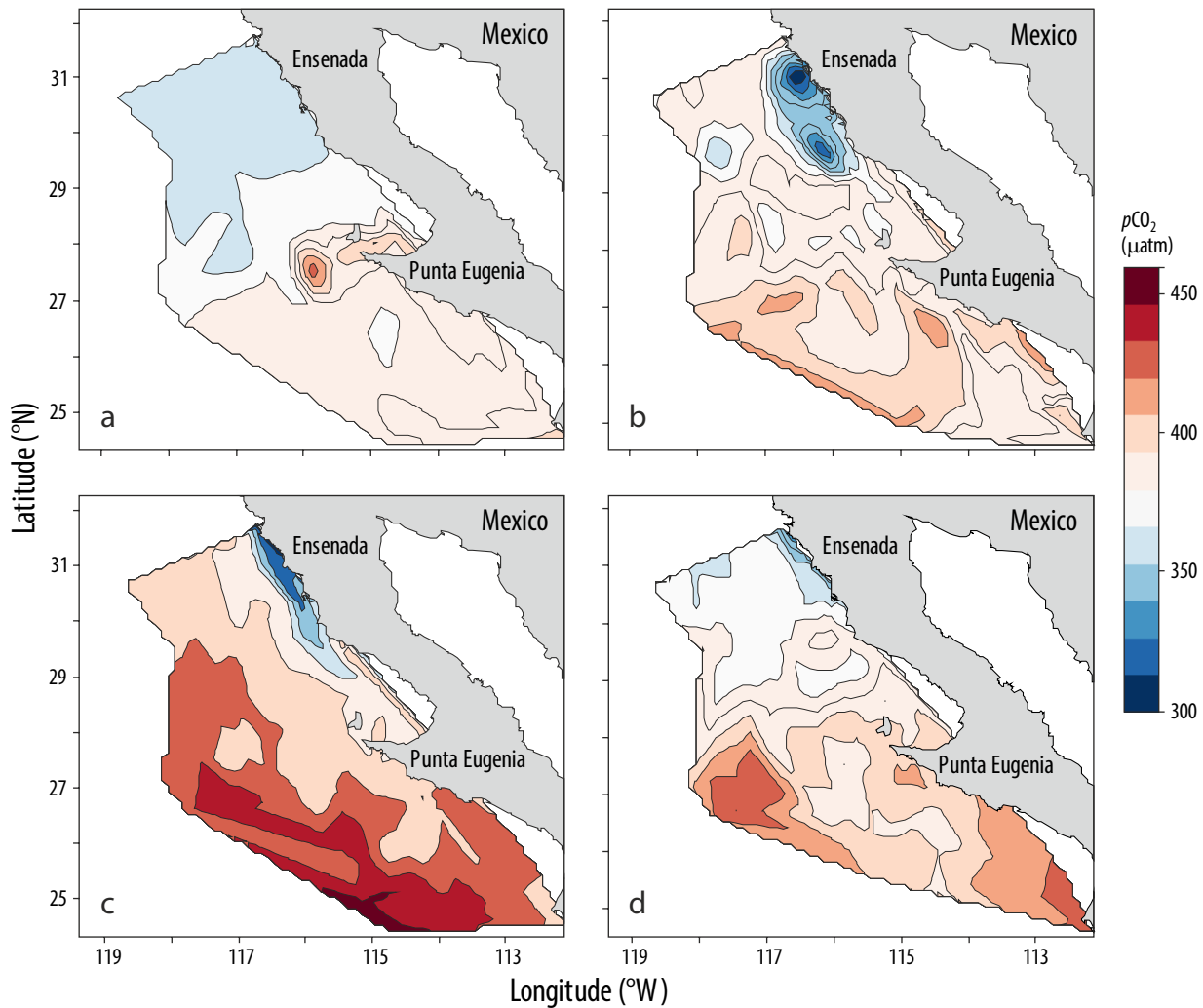


Figure 6. Seasonal climatology (2004–2011) of sea surface partial pressure of CO₂ (pCO₂, µatm) in (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) autumn.

Figura 6. Climatología estacional (2004–2011) de la presión parcial de CO₂ (pCO₂, µatm) en la superficie del mar en (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño.

and spring ($-0.37 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Fig. 7b) and positive in summer ($2.33 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Fig. 7c) and autumn ($0.92 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Fig. 7d).

In the 2004–2011 time series for the northern portion of the study area, mean sea surface temperature ranged from 14.5 to 20.0 °C, the lowest values occurring in winter and spring and the highest in summer and autumn (Fig. 8a). A decreasing trend (by 0.10 °C) occurred after the summer of 2007. Chlorophyll concentration was higher in spring. There was a period of low chlorophyll concentration (0.42 mg m^{-3}) between 2004 and mid-2007 (Fig. 8b), after which it increased. The average $p\text{CO}_2$ tended to decrease after 2007, with values below the atmospheric value as of 2009 (Fig. 8c). This same tendency was observed for FCO_2 , with negative values as of 2009 (Fig. 8d). In the spring of 2011 the northern portion had the maximum CO₂ sink value of all the time series ($-6.00 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

In the southern portion of the study area, mean sea surface temperature ranged from 15.80 to 23.50 °C, the lowest

El FCO_2 entre el mar y la atmósfera mostró un patrón de distribución latitudinal, valores mayores en la zona sur y valores menores en la zona norte (Fig. 7), similar al de la distribución de la $p\text{CO}_2$ (Fig. 6). En invierno (Fig. 7a), la cobertura del área con valores negativos se extendió hasta $\sim 26^\circ\text{N}$ en la zona oceánica norte (ZON) y hasta los 28°N en la ZCN. Hacia el sur, los valores fueron predominantemente positivos, en promedio $0.85 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. En primavera (Fig. 7b), sobresale el área de la ZCN con valores de FCO_2 superiores a $-6.00 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e isóneas paralelas a la costa que se extendieron $\sim 80 \text{ km}$ hacia mar abierto. Desde los $\sim 28.5^\circ\text{N}$ de la ZON se presentó una franja con valores positivos de FCO_2 ($1.25 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) que se extendió en dirección a punta Eugenia cubriendo prácticamente toda la porción sur del área de estudio. En verano, los flujos negativos disminuyeron su cobertura en la ZCN y se extendieron $\sim 40 \text{ km}$ hacia mar abierto (Fig. 7c), y predominaron los flujos positivos. En la ZON se presentó una franja con valores positivos de FCO_2 de 1.20 a $1.80 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ desde los 31°N , y se desplazó hacia

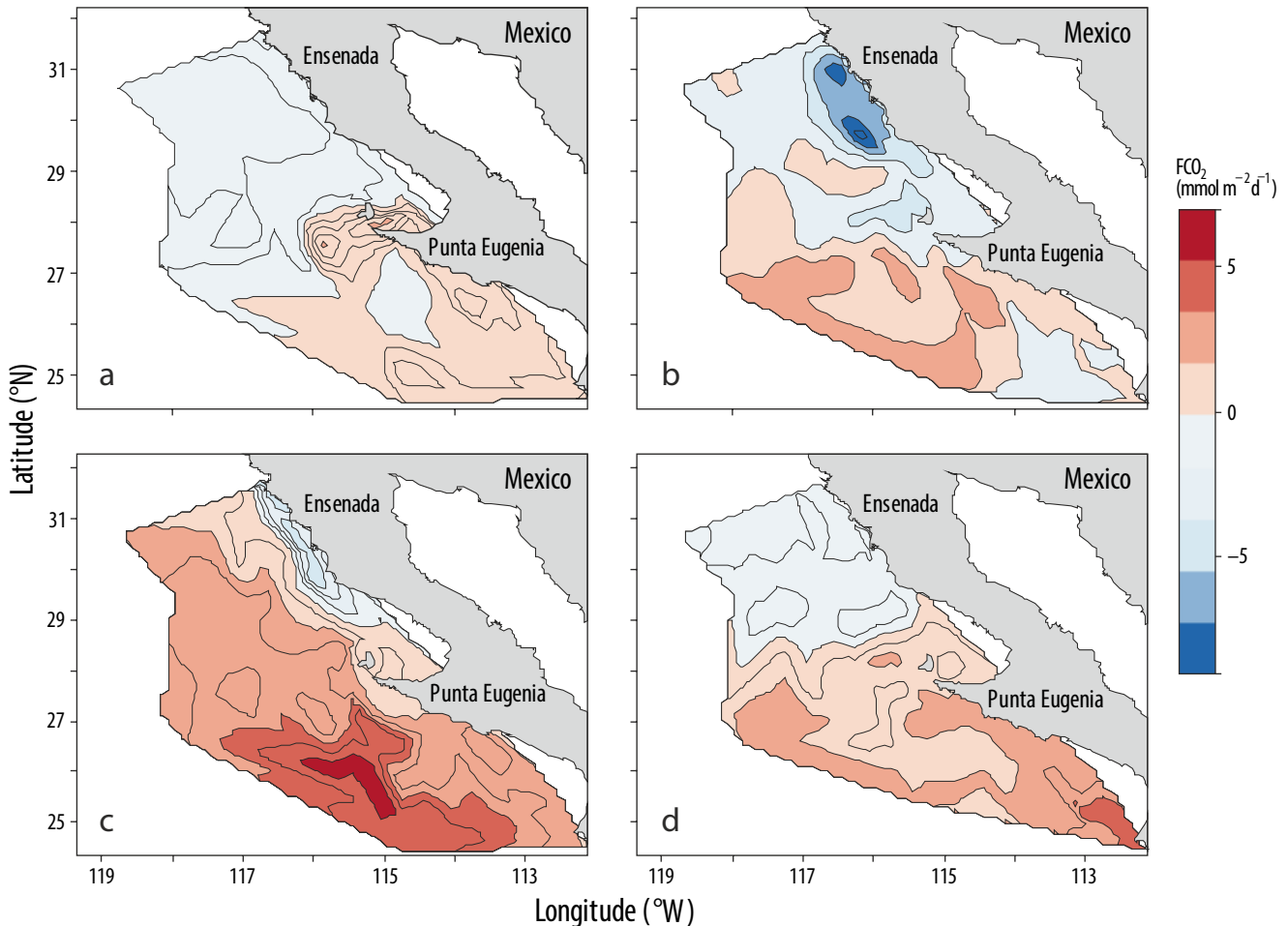


Figure 7. Seasonal climatology (2004–2011) of air–sea CO₂ flux (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) in (a) winter, (b) spring, (c) summer, and (d) autumn.
Figura 7. Climatología estacional (2004–2011) del flujo de CO₂ (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) entre la atmósfera y el mar en (a) invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño.

values occurring in winter and spring and the highest in summer and autumn (Fig. 9a). Mean chlorophyll concentration (0.48 mg m^{-3}) was slightly lower than in the northern portion (0.62 mg m^{-3}) and showed an increasing trend from the summer of 2006 (Fig. 9b) to the end of the study period. In general, $p\text{CO}_2$ was higher than the atmospheric value (Fig. 9c), except in 2011, when it was lower, and a decreasing trend occurred from 2007 until the end of the study period. The southern portion acted mainly as a source of CO_2 to the atmosphere, with an annual average of $1.56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Fig. 9d) and values close to equilibrium in winter, except in 2011 when it acted as a sink.

During the study period (2004–2011), the southern region of the California Current was under the influence of El Niño (2004, 2007, 2009–2010) and La Niña (2008, 2009, 2011) events (Bjorkstedt et al. 2012) (http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml). For all the region, the average $p\text{CO}_2$ during the 2004 El Niño

el sur cubriendo la zona oceánica sur (ZOS) y la ZCS y alcanzando valores de hasta $6.00 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. En otoño (Fig. 7d), la zona al norte de 28°N presentó flujos negativos de hasta $-3.00 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, pero al sur de esta latitud los valores fueron positivos, máximo $3.50 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. La ZCN mostró valores negativos de FCO_2 de manera permanente, lo que indica que fue un sumidero de CO_2 en el ciclo estacional. La climatología del FCO_2 manifestó un patrón temporal similar al de la $p\text{CO}_2$: flujos negativos en invierno ($-0.26 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Fig. 7a) y primavera ($-0.37 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Fig. 7b) y flujos positivos en verano ($2.33 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Fig. 7c) y otoño ($0.92 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Fig. 7d).

En la serie de tiempo 2004–2011, la temperatura superficial del mar promedio para la porción norte del área de estudio fue de 14.5 a 20.0°C , y los valores más bajos se presentaron en invierno y primavera y los más altos en verano y otoño (Fig. 8a). A partir del verano de 2007, se observó una tendencia general hacia la disminución de la temperatura en

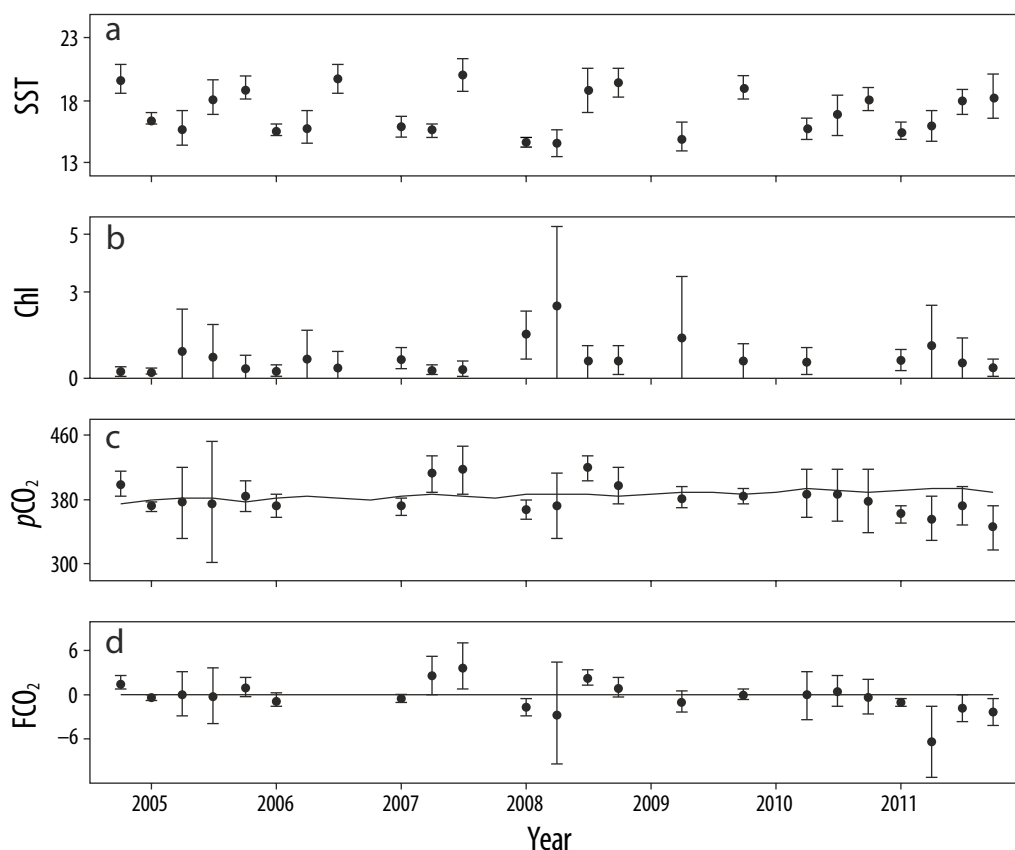


Figure 8. Time series (2004–2011) of average (a) temperature ($^\circ\text{C}$), (b) chlorophyll (Chl , mg m^{-3}), (c) partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$, μatm), and (d) air–sea CO_2 flux (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) in the northern portion of the study area (above IMECOCAL line 120). The bars indicate the standard error. The continuous line in (c) indicates the atmospheric $p\text{CO}_2$ values. The dashed line in (d) indicates the equilibrium between the atmosphere and ocean.

Figura 8. Serie de tiempo (2004–2011) de los promedios de (a) la temperatura ($^\circ\text{C}$), (b) la clorofila (Chl , mg m^{-3}), (c) la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$, μatm) y (d) el flujo de CO_2 (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) entre la atmósfera y el mar en la zona norte del área de estudio. Las barras indican el error estándar. La línea continua en (c) indica los valores de $p\text{CO}_2$ en la atmósfera. La línea discontinua en (d) indica el equilibrio entre la atmósfera y el océano.

(Fig. 10a) was 44 μatm higher than during the 2011 La Niña (Fig. 10b). During the 2004 El Niño, the spatial distribution of $p\text{CO}_2$ showed a latitudinal pattern, with higher values (414 μatm) in the southern portion and lower (399 μatm) in the northern portion; in the latter, a longitudinal pattern was observed, with lower $p\text{CO}_2$ values (394 μatm) in the coastal zone. During the 2011 La Niña, the average $p\text{CO}_2$ was 360 μatm , lower than the value (393 μatm) obtained for $p\text{CO}_{2\text{air}}$. During the 2004 El Niño, the ocean off Baja California acted as a source of CO₂ to the atmosphere (on average, 2.00 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Fig. 10c), whereas during the 2011 La Niña it acted as a sink (on average, 5.30 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Fig. 10d). Note the marked latitudinal gradient in $p\text{CO}_2$ and FCO_2 under La Niña conditions, with low (high) values of 355 μatm (−6.40 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) in the northern portion and high (low) values of 366 μatm (−4.00 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) in the southern portion.

0.10 °C. La concentración de clorofila fue mayor en primavera; la concentración fue baja (0.42 mg m^{-3}) entre 2004 y mediados de 2007 (Fig. 8b), pero después incrementó. A partir de 2007, la $p\text{CO}_2$ promedio mostró la tendencia a disminuir, y los valores estuvieron por debajo del valor atmosférico desde 2009 (Fig. 8c). Esta misma tendencia se presentó en el FCO_2 , que presentó valores negativos a partir de 2009 (Fig. 8d). Durante la primavera de 2011, la porción norte tuvo el valor máximo como sumidero de carbono de toda la serie de tiempo (−6.00 $\text{mmol C m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

En la porción sur de la región de estudio, la temperatura superficial del mar promedio fue de 15.80 a 23.50 °C; los valores más bajos ocurrieron en invierno y primavera y los más altos en verano y otoño (Fig. 9a). La concentración de clorofila promedio (0.48 mg m^{-3}) fue ligeramente más baja que en la porción norte (0.62 mg m^{-3}), y mostró una tendencia a aumentar a partir del verano de 2006 (Fig. 9b) hasta el final

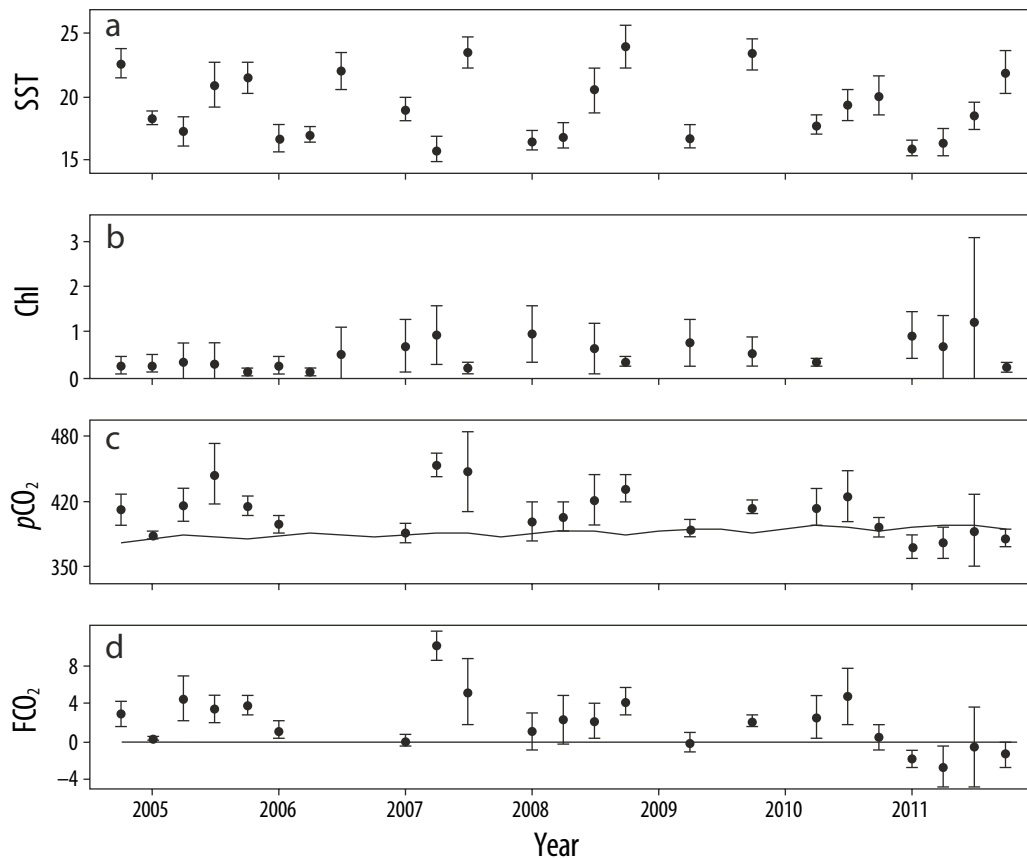


Figure 9. Time series (2004–2011) of average (a) temperature (°C), (b) chlorophyll (Chl, mg m^{-3}), (c) partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$, μatm), and (d) air–sea CO₂ flux (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) in the southern portion of the study area (IMECOCAL line 120 and below). The bars indicate the standard error. The continuous line in (c) indicates the atmospheric $p\text{CO}_2$ values. The dashed line in (d) indicates the equilibrium between the atmosphere and ocean.

Figura 9. Serie de tiempo (2004–2011) de los promedios de (a) la temperatura (°C), (b) la clorofila (Chl, mg m^{-3}), (c) la presión parcial de CO₂ ($p\text{CO}_2$, μatm) y (d) el flujo de CO₂ (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) entre la atmósfera y el mar en la zona sur del área de estudio (línea IMECOCAL 120 hacia abajo). Las barras indican el error estándar. La línea continua en (c) indica los valores de $p\text{CO}_2$ en la atmósfera. La línea discontinua en (d) indica el equilibrio entre la atmósfera y el océano.

DISCUSSION

Northern oceanic zone (NOZ)

In the NOZ, the low temperature and salinity values and high %OS and chlorophyll values in winter and spring are associated with the maximum equatorward flow of the California Current (Durazo 2015), which transports low-temperature and low-salinity subarctic water. The low salinity values reflect the presence of subarctic water that covers the northern portion of the study area all year long. Simple linear correlations were performed to identify the variables that regulate the variability of $p\text{CO}_2$. The variability of $p\text{CO}_2$ in the NOZ is mainly regulated by temperature, with maximum correlation between both variables in autumn ($r = 0.67$, $P < 0.05$, $n = 30$). This is confirmed by estimating the relative effect of temperature minus the effect of biological processes (ET – EB) during a seasonal cycle, as proposed by Takahashi et al. (2002). Positive values indicate that the physical effect

del periodo de estudio. En general, la $p\text{CO}_2$ fue superior al valor atmosférico (Fig. 9c) excepto en 2011, cuando fue inferior. A partir de 2007, se observó una tendencia hacia la disminución de la $p\text{CO}_2$, la cual se mantuvo hasta el final del periodo de estudio. La porción sur actuó primordialmente como una fuente de CO_2 a la atmósfera, con un promedio anual de $1.56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Fig. 9d) y valores próximos al equilibrio en invierno, excepto en 2011 cuando actuó como sumidero.

Durante el periodo de estudio (2004–2011), la región sur de la corriente de California estuvo bajo la influencia de eventos de El Niño (2004, 2007, 2009–2010) y La Niña (2008, 2009, 2011) (Bjorkstedt et al. 2012) (http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml). Para toda la región, la $p\text{CO}_2$ promedio en condiciones de El Niño 2004 (Fig. 10a) fue $44 \mu\text{atm}$ mayor que en condiciones de La Niña 2011 (Fig. 10b). En condiciones de El Niño hubo un patrón latitudinal en la distribución espacial de $p\text{CO}_2$, donde los valores mayores

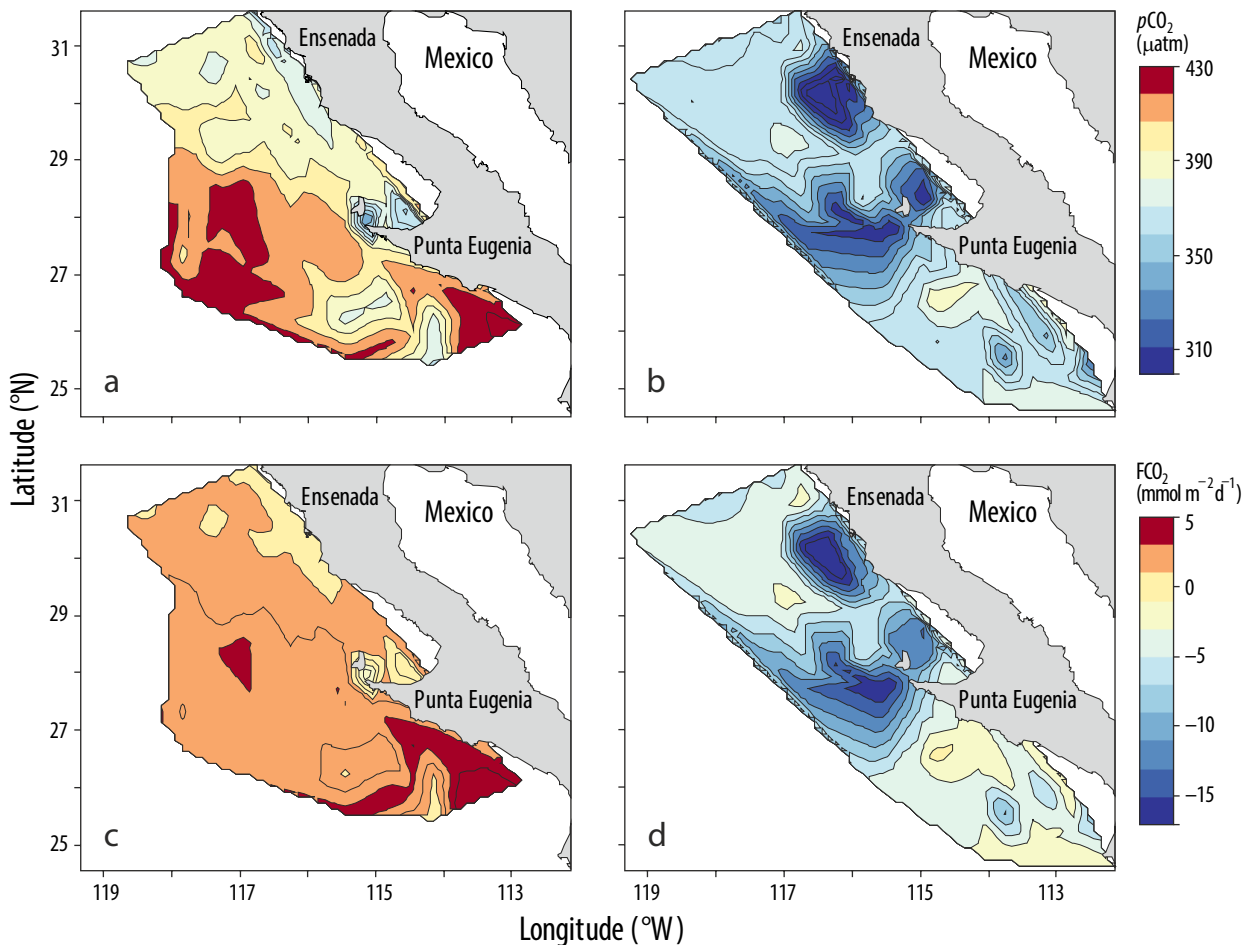


Figure 10. Spatial distribution of (a, b) the partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$, μatm) and (c, d) air–sea CO_2 flux (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) under El Niño conditions (autumn 2004; a, c) and La Niña conditions (spring 2011; b, d).

Figura 10. Distribución espacial de (a, b) la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$, μatm) y (c, d) el flujo de CO_2 (FCO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) entre la atmósfera y el mar en condiciones de El Niño (otoño de 2004; a, c) y La Niña (primavera de 2011; b, d).

predominates, whereas negative values indicate that the biological effect predominates. In the NOZ, the ET – EB index was 7.60, which indicates a predominance of the physical effect on $p\text{CO}_2$ during the seasonal cycle.

Northern coastal zone (NCZ)

In the NCZ, coastal upwelling occurs all year round but it is more intense in spring and summer (Durazo 2015), as indicated by the average seasonal temperatures (14.80 °C), high chlorophyll concentration (1.80 mg m⁻³), and OS values of more than 104%. Isotherms parallel to the coast extend 50–100 km offshore, especially in spring when the along-shore wind is more intense (Pérez-Brunius et al. 2007). In spring, Ekman pumping transports subsurface nutrient-rich water to the surface (Pérez-Brunius et al. 2007, Durazo 2015), which stimulates phytoplankton productivity and increases the levels of dissolved oxygen, leading to oxygen oversaturation in the coastal zone.

The $p\text{CO}_2$ showed a high inverse linear correlation with %OS in all 4 seasons, the maximum value corresponding to autumn ($r = -0.79$, $P < 0.05$, $n = 25$). The negative correlation between $p\text{CO}_2$ and %OS allows us to identify the expected patterns of the effect of the biological processes on CO₂ uptake and production in the ocean. Low $p\text{CO}_2$ values and high %OS (>100%) would indicate the prevalence of photosynthesis (Carrillo et al. 2004) and the inverse situation would indicate greater ecosystem respiration (Schloss et al. 2007). The ET – EB index for the NCZ was –8.26, indicating that the variability of $p\text{CO}_2$ in the seasonal cycle is mainly governed by the biological factor.

Southern oceanic zone (SOZ)

When the SOZ is under the influence of the California Current in winter and spring (Durazo and Baumgartner 2002, Durazo 2015), the water has low temperature and salinity values and high %OS and chlorophyll values. In summer and autumn when the SOZ is under the influence of subtropical water, which flows northward and transports warm and salty water (Zaitzev et al. 2014, Durazo 2015), the temperature and salinity values are higher and the %OS and chlorophyll values are lower. In the SOZ, $p\text{CO}_2$ was correlated with temperature in summer and autumn; maximum correlation occurred in summer ($r = 0.85$, $P < 0.05$, $n = 30$). The biological factors dominated in winter and spring. The highest correlation was between $p\text{CO}_2$ and %OS in spring ($r = -0.62$, $P < 0.05$, $n = 29$). The ET – EB index for this zone was 20.79, indicating that the seasonal cycle was dominated by the effect of temperature on $p\text{CO}_2$.

Southern coastal zone (SCZ)

In the SCZ, the latitudinal temperature gradient is maximum in summer, when upwelling occurs in the area (Durazo

(414 μatm) se ubicaron en la porción sur y los menores (399 μatm) en la porción norte. En esta última porción se obtuvo un patrón longitudinal en el cambio espacial, y los valores de $p\text{CO}_2$ más bajos (394 μatm) se ubicaron en la zona costera. En condiciones de La Niña 2011, la $p\text{CO}_2$ promedio fue de 360 μatm , valor inferior al de 393 μatm obtenido para la $p\text{CO}_{2\text{atm}}$. En condiciones de El Niño 2004, el océano frente a Baja California actuó como una fuente de CO₂ a la atmósfera (promedio de 2.00 mmol m⁻² d⁻¹; Fig. 10c), pero actuó como sumidero en condiciones de La Niña 2011 (promedio de 5.30 mmol m⁻² d⁻¹; Fig. 10d). Destaca el marcado gradiente latitudinal en la $p\text{CO}_2$ y el FCO₂ en condiciones de La Niña: valores bajos (altos) de 355 μatm (–6.40 mmol m⁻² d⁻¹) en la porción norte y valores altos (bajos) de 366 μatm (–4.00 mmol m⁻² d⁻¹) en la porción sur.

DISCUSIÓN

Zona oceánica norte (ZON)

En la ZON, los valores bajos de temperatura y salinidad y valores altos de clorofila y %SO en invierno y primavera están asociados con el flujo máximo de la corriente de California hacia el ecuador (Durazo 2015), el cual transporta agua subártica con baja temperatura y salinidad. Los valores bajos de salinidad reflejan la presencia de agua subártica que cubre esta porción de la zona de estudio durante todo el año. Para identificar las variables que regulan la variabilidad de la $p\text{CO}_2$, se realizaron correlaciones lineales simples. La variabilidad de la $p\text{CO}_2$ en la ZON es regulada mayormente por la temperatura, y la correlación máxima entre ambas variables ocurrió en otoño ($r = 0.67$, $P < 0.05$, $n = 30$). Lo anterior se confirma al calcular el efecto relativo de la temperatura con respecto al efecto de los procesos biológicos en el ciclo estacional, como lo proponen Takahashi et al. (2002). Cuando el efecto de la temperatura menos el efecto biológico (ET – EB) arroja valores positivos, el índice de Takahashi indica que predomina el efecto físico. Por el contrario, si los valores son negativos, existe un predominio del efecto biológico. En la ZON, el ET – EB fue de 7.60, lo que indica un predominio del efecto físico sobre la $p\text{CO}_2$ en el ciclo estacional.

Zona costera norte (ZCN)

En la ZCN, las surgencias costeras se presentan todo el año, aunque son más intensas en primavera y verano (Durazo 2015), lo que se manifiesta en los promedios estacionales de temperatura (14.80 °C), alta concentración de clorofila (1.80 mg m⁻³) y valores de la SO superiores al 104%. Las isothermas paralelas a la costa se extienden entre 50 y 100 km mar adentro, particularmente en primavera cuando el viento paralelo a la costa es más intenso (Pérez-Brunius et al. 2007). En esta época, el bombeo de Ekman transporta agua subsuperficial con alta concentración de nutrientes hacia la superficie

et al. 2010). Maximum temperature and salinity values are associated with the presence of subtropical subsurface water, which exerts greater influence on the area in summer and autumn (Durazo et al. 2010, Zaitsev et al. 2014, Durazo 2015). In the SCZ, the effect of temperature predominates in autumn and winter, with maximum correlation in autumn ($r = 0.64$, $P < 0.05$, $n = 25$). The direct relation between $p\text{CO}_2$ and temperature indicates that the thermodynamic effect derived from the changes in circulation (Hernández-Ayón et al. 2010, Durazo 2015) is one of the main factors regulating $p\text{CO}_2$ in the area. Takahashi et al. (1993) indicate that for every one-degree increase in temperature, $p\text{CO}_2$ increases by 4.23%; hence, an increase in $p\text{CO}_2$ of 50 μatm would be expected, a value slightly higher than that calculated (39 μatm). In spring and summer, $p\text{CO}_2$ is affected by biological processes since linear correlation with chlorophyll was highest in summer ($r = -0.59$, $P < 0.05$, $n = 32$). The inverse relationship between $p\text{CO}_2$ and chlorophyll shows, as has been reported for other oceanic regions (Mathis et al. 2010), that sea surface $p\text{CO}_2$ is governed by phytoplankton productivity, highlighting the photosynthetic process in the oceanic carbon cycle. The ET – EB index was 18.93, indicating that the seasonal variability of $p\text{CO}_2$ was governed by temperature effects rather than biological effects during the seasonal cycle.

Based on the above analysis and on the results of the one-way ANOVA performed to verify the existence of statistical differences between zones, when studying $p\text{CO}_2$ and FCO_2 it would be advisable to divide the study area as has been done here. The ANOVA results showed that there were significant differences between zones, except between NCZ and NOZ ($P = 0.97$) in winter and between SOZ and SCZ ($P = 0.11$) in autumn.

Sea–air CO_2 exchange

The average annual FCO_2 indicates that the study area is a source of CO_2 to the atmosphere (2,043 t). It changes from being a source in summer and autumn to acting as a sink in winter and spring. According to the classification proposed by Paulmier et al. (2008), the study area can be characterized as a weak source of CO_2 to the atmosphere since it emits 0.65 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. This average value is 52% lower than the value reported by De la Cruz-Orozco et al. (2010) for the same study area, calculated using data collected during cruises undertaken in 2004 and 2005, a period influenced by El Niño conditions and the anomalous intrusion of a large volume of subarctic water (Espinoza-Carreón et al. 2015). Hernández-Ayón et al. (2010), based on data collected between 1993 and 2001, reported a carbon flux of 2.60 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for the oceanic region off Baja California, a value 3 times higher than that reported here. Hales et al. (2012), based on model-derived data, reported that the area is a

(Perez-Brunius et al. 2007, Durazo 2015), lo que permite el desarrollo del fitoplancton, el consecuente incremento en los niveles de oxígeno disuelto y, por tanto, la sobresaturación del oxígeno en esta zona de estudio.

La $p\text{CO}_2$ mostró un alto coeficiente de correlación lineal inversa con %SO durante las 4 estaciones del año, y el valor máximo correspondió a otoño ($r = -0.79$, $P < 0.05$, $n = 25$). La correlación negativa entre $p\text{CO}_2$ y %SO permite identificar los patrones esperados del efecto de los procesos biológicos sobre el consumo y producción de CO_2 en el océano. Valores bajos de $p\text{CO}_2$ y altos de %SO (por arriba del 100% de saturación) estarían evidenciando la prevalencia de la fotosíntesis (Carrillo et al. 2004), y la situación inversa indicaría una mayor respiración del ecosistema (Schloss et al. 2007). El índice ET – EB para la ZCN fue de –8.26, lo que confirma que la variabilidad de la $p\text{CO}_2$ en el ciclo estacional es controlado principalmente por el factor biológico.

Zona oceánica sur (ZOS)

Cuando el núcleo de la corriente de California extiende su dominio hasta la ZOS durante el invierno y la primavera (Durazo y Baumgartner 2002, Durazo 2015), en esta zona se presenta agua con valores bajos de temperatura y salinidad y valores altos de clorofila y %SO. Durante el verano y el otoño, cuando la ZOS está bajo la influencia de agua subtropical, que fluye hacia el norte y transporta agua cálida y salina (Zaitsev et al. 2014, Durazo 2015), se observa un cambio hacia valores altos de temperatura y salinidad y valores bajos de clorofila y %SO. En la ZOS, la $p\text{CO}_2$ estuvo correlacionada con la temperatura en verano y otoño. La correlación máxima se presentó en verano ($r = 0.85$, $P < 0.05$, $n = 30$). En invierno y primavera predominaron los factores biológicos; la correlación más alta fue entre la $p\text{CO}_2$ y el %SO en primavera ($r = -0.62$, $P < 0.05$, $n = 29$). El índice ET – EB para esta zona fue de 20.79, lo que muestra que en la ZOS predomina el efecto de la temperatura sobre la $p\text{CO}_2$ en el ciclo estacional.

Zona costera sur (ZCS)

En la ZCS, el máximo gradiente longitudinal de temperatura se presenta en verano, periodo reportado como de surgencias en esa zona (Durazo et al. 2010). En esta zona los máximos de temperatura y salinidad son ocasionados por agua subtropical superficial, cuya influencia es mayor en verano y otoño (Durazo et al. 2010, Zaitsev et al. 2014, Durazo 2015). En la ZCS predominó el efecto de la temperatura en otoño e invierno, y la correlación máxima fue en otoño ($r = 0.64$, $P < 0.05$, $n = 25$). La relación directa entre la $p\text{CO}_2$ y la temperatura indica que el efecto termodinámico derivado de los cambios en la circulación (Hernández-Ayón et al. 2010, Durazo 2015) es uno de los principales factores que regula la $p\text{CO}_2$ de la zona. Takahashi et al. (1993) indican

source of CO₂ (1.80 mmol m⁻² d⁻¹). A reason for the difference between their and our results is that these authors fitted their models to obtain *p*CO₂ using data collected between 1997 and 2005, and they calculated the solubility coefficient with satellite temperature data and did not use the same parameterization to calculate the transfer coefficient.

The NCZ acts as a permanent CO₂ sink, with a seasonal average of −5.20 mmol m⁻² d⁻¹ (715 t). The NOZ acts as a sink from autumn to spring and as a source in summer (360 t) (Fig. 7). The southern portion is a source of CO₂ to the atmosphere throughout the year (1,252 t), the lowest values occurring in winter and spring. This seasonal change from source to sink has been described by other authors; however, De la Cruz-Orozco et al. (2010) used data obtained when the system was influenced by an anomalous intrusion of subarctic water and by El Niño conditions, Hernández-Ayón et al. (2010) used data obtained mainly in the oceanic portion, and Hales et al. (2012) used model-derived data. The results of the present study can therefore be considered the most robust to date.

In spring and winter, when the northern portion acts as a CO₂ sink and the lowest flux values correspond to the southern portion, the entire study area is under the influence of subarctic water (Durazo 2015), which transports cold water with a high concentration of dissolved oxygen. This statement is based on the spatial distribution of temperature (mean values of 16.50 °C in winter and 16.30 °C in spring; Fig. 2a, b). On the other hand, %OS is highest in winter and spring (97.14% and 97.70%, respectively; Fig. 5a, b).

The SOZ and SCZ are a permanent source of CO₂ to the atmosphere (2.05 and 0.10 mmol m⁻² d⁻¹, respectively). The highest positive FCO₂ values occur in summer and autumn, when the California Current weakens (Durazo 2015) and subtropical water, which is warmer, saltier, and lower in dissolved oxygen, enters the southern portion (Zaitsev et al. 2014). This seasonal change in circulation during summer and autumn results in higher temperatures (Fig. 2c, d) and salinities (Fig. 3a, b), and lower %OS (Fig. 5b, c) in the southern portion.

Air–sea CO₂ exchange and *p*CO₂ under El Niño and La Niña conditions

During El Niño (autumn 2004), the study area was a source of CO₂ to the atmosphere (1.90 mmol m⁻² d⁻¹) and during La Niña (spring 2011), it was a sink (−5.30 mmol m⁻² d⁻¹). During El Niño events, ocean stratification increases, the nutricline deepens (Huyer and Smith 1985), and phytoplankton biomass and productivity decrease (Hernández de la Torre et al. 2004). The increase in temperature generates greater fugacity of CO₂ (about 4.23% per one-degree Celsius change in temperature; Takahashi et al. 1993). Moreover, increased stratification of the water column restricts the

que por cada grado que se incrementa la temperatura, la *p*CO₂ aumenta 4.23%; por lo tanto, se esperaría un aumento en la *p*CO₂ de 50 µatm, valor ligeramente superior al calculado de 39 µatm. En primavera y verano, la *p*CO₂ es afectada por los procesos biológicos, debido a que la mayor correlación lineal se presentó con la clorofila en verano ($r = -0.59$, $P < 0.05$, $n = 32$). La relación inversa entre *p*CO₂ y clorofila evidencia, como se ha reportado para otras regiones oceánicas (Mathis et al. 2010), que la *p*CO₂ superficial del mar es modulada por la producción del fitoplancton, lo que pone de relieve el proceso fotosintético en el ciclo del carbono oceánico. El índice ET – EB fue de 18.93, y esto indica que en el ciclo estacional predominó el efecto de la temperatura sobre el efecto biológico en la variabilidad estacional de la *p*CO₂.

Basados en el análisis anterior y en los resultados de los análisis de varianza (ANDEVA) unifactoriales que se realizaron para verificar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las distintas zonas, es recomendable dividir el área de estudio de la manera que se hace en este trabajo para los estudios de la *p*CO₂ y el FCO₂. El ANDEVA muestra que existen diferencias significativas entre zonas, excepto entre la ZCN y la ZON ($P = 0.97$) en invierno y entre la ZOS y la ZCS ($P = 0.11$) en otoño.

Flujo de CO₂ entre el mar y la atmósfera

El promedio anual de FCO₂ indica que la región de estudio es una fuente de CO₂ a la atmósfera (2,043 t). La región cambia de ser fuente en verano y otoño a actuar como sumidero en invierno y primavera. De acuerdo con la clasificación de Paulmier et al. (2008), la zona de estudio se puede caracterizar como fuente débil de CO₂ a la atmósfera, ya que emite 0.65 mmol m⁻² d⁻¹. Este valor promedio es 52% inferior al valor reportado por De la Cruz-Orozco et al. (2010) para la misma área de estudio, que fue calculado con datos recolectados en cruceros realizados entre 2004 y 2005, periodo bajo la influencia de El Niño y la intrusión anómala de un gran volumen de agua subártica (Espinoza-Carreón et al. 2015). Hernández-Ayón et al. (2010) estimaron un flujo de carbono de 2.60 mmol m⁻² d⁻¹ para la región oceánica frente a Baja California con datos recolectados entre 1993 y 2001, un valor 3 veces más alto que el calculado en el presente estudio. Hales et al. (2012), con base en información derivada de modelos, reportaron que la zona es una fuente de CO₂ y emite 1.80 mmol m⁻² d⁻¹. La diferencia con nuestros resultados puede deberse a que Hales et al. (2012) ajustaron sus modelos para obtener la *p*CO₂ con datos recolectados entre 1997 y 2005, además de que calcularon el coeficiente de solubilidad con datos de temperatura satelital y no utilizaron la misma parametrización para el cálculo del coeficiente de transferencia.

La ZCN es un sumidero permanente de CO₂ ya que el FCO₂ promedio estacional fue de −5.20 mmol m⁻² d⁻¹ (715 t). La ZON es un sumidero de otoño a primavera y actúa como

rising of nutrient-rich water. Conditions are thus not propitious for phytoplankton growth and the biological use of dissolved inorganic carbon diminishes. Conversely, during La Niña events, upwelling-favorable conditions prevail and nutrient-rich water is transported to the surface where the phytoplankton assimilates the CO₂ and, consequently, sea surface pCO₂ decreases. Average chlorophyll concentration for the entire study area was 0.21 mg m⁻³ during the 2004 El Niño event but increased to 1.12 mg m⁻³ during the 2011 La Niña event (Figs. 8b, 9b). Oxygen saturation was lower under El Niño than under La Niña conditions (99.33% and 101.70%, respectively). The one-way ANOVA results indicated significant differences ($P < 0.05$) for pCO₂ and FCO₂ under El Niño and La Niña conditions.

The thermodynamic factor is also relevant when explaining the differences observed during the ENSO phases. Mean surface temperature was 20.92 °C during El Niño and 16.03 °C during La Niña (Figs. 8a, 9a). According to Takahashi et al. (1993), this means that just the thermodynamic effect would increase pCO₂ by about 70 µatm under El Niño conditions relative to La Niña.

Effects on the epipelagic environment

The response of phytoplankton—the organisms primarily responsible for the sinking of biogenic carbon to greater depths—to an increase in CO₂ in the ocean has so far been contradictory. For example, it has been reported that increased oceanic CO₂ levels decrease the calcification of organisms such as corals, foraminifera, and coccolithophores (Beaufort et al. 2011) because this increase produces corrosive water (decrease in pH), and evidence of corrosive water has been found in the southern region of the California Current (Feely et al. 2008, Alin et al. 2012). Yet phytoplankton with high rates of calcification, such as the coccolithophore *Emiliania huxleyi* (Beaufort et al. 2011, Ribero-Calle et al. 2015), which has great adaptive capacity (Lohbeck et al. 2012), have been found in water with a low pH (7.62). These are some examples that show the complexity of explaining the response of the epipelagic ecosystem to increasing CO₂ levels. It is necessary to continue with *in situ* CO₂ measurements in order to generate solid information that can be used to estimate the effect on marine organisms of the long-term increase in dissolved inorganic carbon.

ACKNOWLEDGMENTS

The National Council for Science and Technology (CONACYT, Mexico) provided funding for the IMECOCAL oceanographic campaigns through projects G35326T, SEP-2003-CO2-42569, 47044, 23947, and 99252. The Mexican Ministry of Environment and Natural Resources (SEMARNAT) and CONACYT provided financial support through project 23804. MMM acknowledges receipt of a

fuerza en verano (360 t) (Fig. 7). La porción sur es una fuente de CO₂ a la atmósfera durante todo el año (1,252 t), con los valores más bajos en invierno y primavera. El cambio estacional de fuente a sumidero en esta región ha sido descrito por otros autores; sin embargo, De la Cruz-Orozco et al. (2010) usaron datos obtenidos cuando el sistema estuvo bajo la influencia de la intrusión anómala de agua subártica y bajo condiciones de El Niño, Hernández-Ayón et al. (2010) utilizaron datos mayormente de la porción oceánica y Hales et al. (2012) mostraron información derivada de modelos. Por lo tanto, los resultados del presente trabajo se pueden considerar, hasta ahora, los más robustos.

En invierno y primavera, cuando la zona norte es sumidero de CO₂ y la zona sur presenta los valores más bajos de FCO₂, toda el área de estudio se encuentra bajo la influencia de agua subártica (Durazo 2015), que transporta agua fría y con alta concentración de oxígeno disuelto. Esta afirmación se apoya en la distribución espacial de la temperatura, cuyo valor promedio es de 16.50 °C en invierno y de 16.30 °C en primavera (Fig. 2a, b). Por otro lado, el %SO presenta los valores más altos en invierno y primavera (97.14% y 97.70%, respectivamente) (Fig. 5a, b).

La ZOS y la ZCS son fuentes permanentes de CO₂ a la atmósfera (2.05 y 0.10 mmol m⁻² d⁻¹, respectivamente). Los valores positivos de FCO₂ más altos se presentaron en verano y otoño, cuando la corriente de California se debilita (Durazo 2015) y en la zona sur ingresa agua de origen subtropical (Zaitsev et al. 2014) cálida, más salada y con baja concentración de oxígeno disuelto. Este cambio estacional en la circulación durante el verano y otoño da como resultado mayor temperatura (Fig. 2c, d) y salinidad (Fig. 3a, b), y menor %SO (Fig. 5b, c) en la zona sur.

pCO₂ y FCO₂ entre el mar y la atmósfera en condiciones de El Niño y La Niña

El área de estudio fue fuente de CO₂ (1.90 mmol m⁻² d⁻¹) a la atmósfera durante El Niño (otoño de 2004) y actuó como sumidero (-5.30 mmol m⁻² d⁻¹) durante La Niña (primavera de 2011). Durante los eventos de El Niño aumenta la estratificación del océano, la nutriclina se profundiza (Huyer y Smith 1985) y la biomasa y producción del fitoplancton disminuyen (Hernández-De la Torre et al. 2004). El aumento en la temperatura genera mayor fugacidad del CO₂, en el orden de 4.23% por cada grado centígrado (Takahashi et al. 1993). Además, el aumento de la estratificación de la columna de agua limita el ascenso de agua rica en nutrientes, lo cual genera condiciones poco propicias para el desarrollo del fitoplancton, y disminuye la utilización biológica del carbono inorgánico disuelto. Durante los eventos de La Niña se presentan situaciones contrarias; las condiciones son favorables a las surgencias y el agua rica en nutrientes transportada a la superficie favorece el crecimiento del fitoplancton, que asimila el CO₂, y, por consiguiente, disminuye la pCO₂ superficial

CONACYT postgraduate scholarship. GGC was supported by CONACYT through the Sistema Nacional de Investigadores. We thank the crew of the R/V *Francisco de Ulloa* and the participants of the IMECOCAL 2004–2011 campaigns.

English translation by Christine Harris.

REFERENCES

- Aguirre-Hernández E, Gaxiola-Castro G, Nájera-Martínez S, Baumgartner TR, Kahru M, Mitchell GB. 2004. Phytoplankton absorption, photosynthetic parameters, and primary production off Baja California: summer and autumn 1998. *Deep-Sea Res. (II)* 51(6–9): 799–816.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.05.015>
- Alin SR, Feely RA, Dickson AG, Hernández-Ayón JM, Juraneck LW, Ohman MD, Goericke R. 2012. Robust empirical relationships for estimating the carbonate system in the southern California Current System and application to CalCOFI hydrographic cruise data (2005–2011). *J. Geophys. Res.* 117(C5): C05033.
<http://dx.doi.org/10.1029/2011JC007511>
- Atlas R, Hoffman RN, Ardizzone J, Leidner SM, Jusem JC, Smith DK, Gombos D. 2011. A cross-calibrated, multiplatform ocean surface wind velocity product for meteorological and oceanographic applications. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 92(2): 157–174.
<http://dx.doi.org/10.1175/2010BAMS2946.1>
- Barocio-León OA, Millán-Núñez R, Santamaría-del-Ángel E, González-Silvera A. 2007. Phytoplankton primary productivity in the euphotic zone of the California Current System estimated from CZCS imagery = Productividad primaria del fitoplancton en la zona eufótica del Sistema de la Corriente de California estimada mediante imágenes de CZCS. *Cienc. Mar.* 33(1): 59–72.
- Beaufort L, Probert I, de Garidel-Thoron T, Bendif EM, Ruiz-Pino D, Metzl N, Goyet C, Buchet N, Coupel P, Grelaud M, Rost B, Rickaby REM, de Vargas C. 2011. Sensitivity of coccolithophores to carbonate chemistry and ocean acidification. *Nature* 476(7358): 80–83.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature10295>
- Bjorkstedt EP, Goericke R, McClatchie S, Weber E, Watson W, Lo NCH, Peterson WT, Brodeur RD, Auth T, Fisher J, Morgan C, Peterson J, Largier J, Bograd SJ, Durazo R, Gaxiola-Castro G, Lavaniegos BE, Chavez FP, Collins C, Hannah B, Field J, Sakuma K, Satterthwaite W, O'Farrell M, Hayes S, Harding J, Sydeman WJ, Thompson SA, Warzybok P, Bradley R, Jahncke J, Golightly RT, Schneider SR, Suryan RM, Gladics AJ, Horton CA, Kim SY, Meling SR, DeLong RL, Abell J. 2012. State of the California Current 2011–2012: Ecosystems respond to local forcing as La Niña wavers and wanes. *CalCOFI Rep.* 53: 41–76.
- Carrillo CJ, Smith RC, Karl DM. 2004. Processes regulating oxygen and carbon dioxide in surface waters west of the Antarctic Peninsula. *Mar. Chem.* 84(3–4): 161–179.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2003.07.004>
- Chavez FP, Takahashi T, Cai WJ, Friederich GE, Hales B, Wanninkhof R, Feely RA. 2007. Coastal oceans. In: King AWL, Dilling ZGP, Marland RA, Rose AZ, Wilbanks TJ (eds.), *The First State of the Carbon Cycle Report (SOCCR): North American Carbon Budget and Implications for the Global Carbon Cycle*. National Oceanic and Atmospheric Administration, National Climatic Data Center, Asheville, NC, USA, pp. 157–163.
- del océano. La concentración de clorofila promedio fue 0.21 mg m⁻³ para toda el área de estudio durante el evento de El Niño 2004, pero incrementó a 1.12 mg m⁻³ durante el evento de La Niña 2011 (Figs. 8b, 9b). El %SO fue menor en condiciones de El Niño que en condiciones de La Niña (99.33% y 101.70%, respectivamente). En cuanto a la pCO₂ y el FCO₂ entre condiciones de El Niño y condiciones de La Niña, los resultados del ANOVA unifactorial indicaron que las diferencias fueron significativas ($P < 0.05$).
- El factor termodinámico también es relevante para explicar las diferencias observadas durante las diferentes fases de ENOS. La temperatura superficial promedio durante El Niño fue de 20.92 °C y durante La Niña fue de 16.03 °C (Figs. 8a, 9a). De acuerdo con Takahashi et al. (1993), esto implica que el solo efecto termodinámico aumentaría la pCO₂ en el orden 70 µatm en condiciones de El Niño con respecto a La Niña.

Impacto en el ambiente epipelágico

La explicación de la respuesta del fitoplancton, principal responsable del hundimiento de carbono biogénico hacia mayores profundidades, al incremento del CO₂ en el océano hasta ahora ha sido contradictoria. Por un lado, se ha reportado que el aumento del CO₂ del mar disminuye la calcificación en organismos como corales, foraminíferos y cocolitofóridos (Beaufort et al. 2011) debido a que este incremento genera agua corrosiva (disminución del pH), cuya presencia se ha comprobado en la región sureña de la corriente de California (Feely et al. 2008, Alin et al. 2012). Sin embargo, también se han reportado organismos del fitoplancton con alta tasa de calcificación, como el cocolitofórido *Emiliania huxleyi* (Beaufort et al. 2011, Ribero-Calle et al. 2015), que parece poseer gran capacidad adaptativa (Lohbeck et al. 2012), en agua con bajo pH (7.62). Estos son algunos ejemplos que demuestran la gran complejidad que actualmente existe para explicar la respuesta del ecosistema epipelágico al incremento del CO₂. Es necesario continuar con las mediciones *in situ* del CO₂ y contar con bases sólidas para estimar el efecto del aumento a largo plazo en el carbono inorgánico disuelto del océano sobre los organismos.

AGRADECIMIENTOS

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) financió las campañas oceanográficas IMECOCAL vía los proyectos: G35326T, SEP-2003-CO2-42569, 47044, 23947 y 99252. La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y el CONACYT financiaron el proyecto 23804. MMM contó con beca CONACYT para sus estudios de posgrado. GGC recibió una beca del Sistema Nacional de Investigadores (SNI-CONACYT). Se agradece a la tripulación del B/O *Francisco de Ulloa* y a los participantes de las campañas IMECOCAL 2004–2011.

- De La Cruz-Orozco ME, Valdez-Holguín JE, Gaxiola-Castro G, Mariano-Matías M, Espinosa-Carreón TL. 2010. Flujos de CO₂ oceánico-atmósfera. In: Gaxiola-Castro G, Durazo R (eds.), Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California 1997–2007. SEMARNAT, INE, CICESE, UABC, México, DF, pp. 165–179.
- Durazo R. 2015. Seasonality of the transitional region of the California Current System off Baja California. *J. Geophys. Res.* 120(2): 1173–1196.
<http://dx.doi.org/10.1002/2014JC010405>
- Durazo R, Baumgartner TR. 2002. Evolution of oceanographic conditions off Baja California: 1997–1999. *Prog. Oceanogr.* 54(1–4): 7–31.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6611\(02\)00041-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6611(02)00041-1)
- Durazo R, Ramírez-Manguilar AM, Miranda LE, Soto-Mardones LA. 2010. Climatología de variables hidrográficas. In: Gaxiola-Castro G, Durazo R (eds.), Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California 1997–2007. SEMARNAT, INE, CICESE, UABC, México, DF, pp. 25–57.
- Espinosa-Carreón TL, Gaxiola-Castro G, Durazo R, De la Cruz-Orozco ME, Norzagaray-Campos M, Solana-Arellano E. 2015. Influence of anomalous subarctic water intrusion on phytoplankton production off Baja California. *Cont. Shelf Res.* 92: 108–121.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2014.10.003>
- Feely RA, Sabine CL, Hernández-Ayón JM, Ianson D, Hales B. 2008. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf. *Science* 320: 1490–1492.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1155676>
- Franco AC, Hernández-Ayón JM, Beier E, Garçon V, Maske H, Paulmier A, Farber-Lorda J, Castro R, Sosa-Avalos R. 2014. Air–sea CO₂ fluxes above the stratified oxygen minimum zone in the coastal region off Mexico. *J. Geophys. Res.* 119(5): 2923–2937.
<http://dx.doi.org/10.1002/2013JC009337>
- Friederich GE, Walz PM, Burczynski MG, Chavez FP. 2002. Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997–1999 El Niño–La Niña event. *Prog. Oceanogr.* 54(1–4): 185–203.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6611\(02\)00049-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6611(02)00049-6)
- Gaxiola-Castro G, Durazo R, Lavaniegos BE, De La Cruz-Orozco M, Millán-Núñez R, Soto-Mardones L, Cepeda-Morales J. 2008. Pelagic ecosystem response to interannual variability off Baja California = Respuesta del ecosistema pelágico a la variabilidad interanual del océano frente a Baja California. *Cienc. Mar.* 34(2): 263–270.
- Hales B, Strutton PG, Saraceno M, Letelier R, Takahashi T, Feely R, Sabine C, Chavez F. 2012. Satellite-based prediction of pCO₂ in coastal waters of the eastern North Pacific. *Prog. Oceanogr.* 103: 1–15.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2012.03.001>
- Helm I, Jalukse L, Vilbaste M, Leito I. 2009. Micro-Winkler titration method for dissolved oxygen concentration measurement. *Anal. Chim. Acta* 648(2): 167–173.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.067>
- Hernández de la Torre B, Gaxiola-Castro G, Nájera-Martínez S. 2004. ENSO effects on primary production off Baja California = Efectos del ENSO en la producción primaria frente a Baja California. *Cienc. Mar.* 30(3): 427–441.
- Hernández-Ayón JM, Gaxiola-Castro G, Chavez F, Takahashi T, Feely D, Sabine CL, Hales B, Lara-Lara R. 2010. Variabilidad espacial y temporal del flujo de CO₂ oceánico-atmósfera. In: Gaxiola-Castro G, Durazo R (eds.), Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California 1997–2007. SEMARNAT, INE, CICESE, UABC, México, DF, pp. 197–207.
- Holm-Hansen O, Lorenzen CJ, Holmes RW, Strickland JDH. 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons. Int. Explor. Mer* 30(1): 3–15.
<http://dx.doi.org/10.1093/icesjms/30.1.3>
- Hoegh-Guldberg O, Cai R, Poloczanska ES, Brewer PG, Sundby S, Hilmi K, Fabry VJ, Jung S. 2014. The Ocean. In: Barros VR et al. (eds.), *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part B: Regional Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, pp. 1655–1731.
- Huyer A, Smith RL. 1985. The signature of El Niño off Oregon, 1982–1983. *J. Geophys. Res.* 90(C4): 7133–7142.
<http://dx.doi.org/10.1029/JC090iC04p07133>
- [IPCC] Intergovernmental Panel on Climate Change. 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, RK Pachauri and LA Meyer (eds.)].* IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- Lohbeck KT, Riebesell U, Collins S, Reusch TBH. 2012. Functional genetic divergence in high CO₂ adapted *Emiliana huxleyi* populations. *Evolution* 67(7): 1892–1900.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1558-5646.2012.01812.x>
- Mathis JT, Cross JN, Bates NR, Bradley Moran S, Lomas MW, Mordy CW, Stabeno PJ. 2010. Seasonal distribution of dissolved inorganic carbon and net community production on the Bering Sea shelf. *Biogeosciences* 7(5): 1769–1787.
<http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-1769-2010>
- Muñoz-Anderson MA, Lara-Lara JR, Álvarez-Borrego S, Bazán Guzmán C, De La Cruz-Orozco M. 2015. Water–air carbon fluxes in the coastal upwelling zone off northern Baja California = Flujos de carbono agua–aire en la zona de surgencias costeras frente al norte de Baja California. *Cienc. Mar.* 41(2): 157–168.
<http://dx.doi.org/10.7773/cm.v41i2.2484>
- [NOAA] National Oceanic and Atmospheric Administration. 2016. NOAA/ESRL Trends in atmospheric carbon dioxide [accessed 16 June 2016]: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/.
- Paulmier A, Ruiz-Pino D, Garçon V. 2008. The oxygen minimum zone (OMZ) off Chile as intense source of CO₂ and N₂O. *Cont. Shelf Res.* 28(20): 2746–2756.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2008.09.012>
- Pérez-Brunius P, López M, Parés-Sierra A, Pineda J. 2007. Comparison of upwelling indices off Baja California derived from three different wind data sources. *CalCOFI Rep.* 48: 204–214.
- Reimer J, De la Cruz Orozco ME, Gaxiola-Castro G, Bazán Guzmán MC, Lara-Lara JR. 2013a. Procesamiento de datos de pCO₂ superficial del océano adquiridos por un sistema de medición continua a bordo del barco. CICESE, Ensenada, México, 13 pp.
- Reimer JJ, Vargas R, Smith SV, Lara-Lara R, Gaxiola-Castro G, Hernández-Ayón JM, Castro A, Escoto-Rodríguez M, Martínez-Osuna J. 2013b. Air–sea CO₂ fluxes in the near-shore and intertidal zones influenced by the California Current. *J. Geophys. Res. Oceans* 118(10): 4795–4810.
<http://dx.doi.org/10.1002/jgrc.20319>
- Ribero-Calle S, Gnanadesikan A, Del Castillo CE, Balch WM, Guikema SD. 2015. Multidecadal increase in North Atlantic coccolithophores and the potential role of rising CO₂. *Science* 350(6267): 1533–1537.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa8026>
- Sarmiento JL, Gruber N. 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics.* Princeton University Press, Princeton.

- Schloss IR, Ferreyra GA, Ferrario ME, Almandoz GO, Codina R, Bianchi AA, Balestrini CF, Ochoa HA, Pino DR, Poisson A. 2007. Role of plankton communities in sea–air variations in *p*CO₂ in the SW Atlantic Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 332: 93–106.
<http://dx.doi.org/10.3354/meps332093>
- Takahashi T, Olafsson J, Goddard JG, Chipman DW, Sutherland SC. 1993. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface: A comparative study. *Global Biogeochem. Cycles* 7(4): 843–878.
<http://dx.doi.org/10.1029/93GB02263>
- Takahashi T, Sutherland SC, Sweeney C, Poisson A, Metzl N, Tilbrook B, Bates N, Wanninkhof R, Feely RA, Sabine C, Olafsson J, Nojiri Y. 2002. Global sea–air CO₂ flux based on climatological surface ocean *p*CO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Res. (II)* 49(9–10): 1601–1622.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6)
- Takahashi T, Sutherland SC, Wanninkhof R, Sweeney C, Feely RA, Chipman DW, Hales B, Friederich G, Chavez F, Sabine C, Watson A, Bakker DCE, Schuster U, Metzl N, Yoshikawa-Inoue H, Ishii M, Midorikawa T, Nojiri Y, Körtzinger A, Steinhoff T, Hoppema M, Olafsson J, Arnarson TS, Tilbrook B, Johannessen T, Olsen A, Bellerby R, Wong CS, Delille B, Bates NR, de Baar HJW. 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean *p*CO₂, and net sea–air CO₂ flux over the global oceans. *Deep-Sea Res. (II)* 56(8–10): 554–577.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>
- Venrick E, Hayward TL. 1984. Determining chlorophyll on the 1984 CalCOFI surveys. *CalCOFI. Rep.* 25: 74–79.
- Wanninkhof R. 2014. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnol. Oceanogr. Methods* 12(6): 351–362.
<http://dx.doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>
- Weiss RF. 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Res.* 17: 721–735.
- Weiss RF. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2(3): 203–215.
[http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
- Zaitsev O, Trasviña-Castro A, Linero-Cueto J, Gaxiola-Castro G, Cepeda-Morales J. 2014. Oceanographic conditions over the continental shelf off Magdalena Bay (Mexico) in 2011–2012 = Condiciones oceanográficas en la plataforma continental frente a bahía Magdalena (México) en 2011–2012. *Cienc. Mar.* 40(2): 89–112.
<http://dx.doi.org/10.7773/cm.v40i2.2314>
- Zeebe RE. 2012. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40(1): 141–165.
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105521>

*Received April 2016,
 accepted July 2016.*