
Aporte de materia orgánica en suspensión por escorrentía del Glaciar Collins, Antártida: composición, alteraciones diagenéticas y potenciales impactos en aguas costeras antárticas



Bach. Claudia Parodi Calo

Tesina de grado de la Licenciatura en Ciencias Biológicas
Profundización en Oceanografía
Tutora: Dra. Natalia Venturini

Montevideo, Uruguay

Abril, 2023

Agradecimientos

A Naty, docente, amiga y mi tutora. Agradezco haber podido compartir mi último paso contigo, por tu apoyo, paciencia y dedicación, gracias por guiarme y compartirme tu conocimiento.

Agradecer especialmente a mi familia, mamá y papá, por su enseñanza y apoyo incondicional en todo momento y por creer en mí. A mis hermanos, Ren y Fran, mis pilares, a mi tía Elsa y primos que desde el primer día me acompañaron en este camino. A mi Padrino, por siempre darme la fuerza que me faltaba, sé que estas orgulloso y esto también es para ti. A Nubia y Jorge, siempre presentes y dándome ánimos. Nada me hace más feliz que mirar hacia atrás y ver que siempre estuvieron junto a mí, mi familia.

A Cami, Mili, y Cathy, ni la distancia pudo con ellas, mis amigas de la vida que me acompañaron siempre. A mis amigos de carrera, gracias por hacer este camino más cálido y fácil de transitar, en especial a Emmita, Dal, Agus y Gianni, nada como compartir horas de estudio con ustedes, almuerzos, mates, y charlas extensas. A Mai, Noe y Lu, mis chicas oceánicas, contagiándome cada día más su amor por el mar. Agradezco haber coincidido con ustedes, las quiero siempre en mi equipo.

A mi grupete costero, Rodri, Ile, Cami y Tincho, amigos de estudio y charlas alucinantes en nuestros viajes extensos a facultad donde nunca podía faltar un mate. Gracias por acompañarme.

A mis docentes de Facultad, por sus conocimientos y transmitirme su pasión por esta hermosa carrera.

A Jenni y Adri por su tiempo y paciencia en el lab durante horas.

Por último, quiero agradecer al Instituto Antártico Uruguayo por el financiamiento y proyecto en el cual se enmarca mi tesis de grado.

Índice General

Índice de Figuras	4
Índice de Tablas.....	5
Resumen.....	6
Abstract	8
1. Introducción	10
1.1.Aminoácidos y su aplicación en estudios biogeoquímicos	12
2. Hipótesis	14
3. Objetivos.....	14
3.1. Objetivo general	13
3.2. Objetivos específicos	14
4. Materiales y Métodos	14
4.1. Área de estudio	14
4.2. Diseño de muestreo	16
4.3. Análisis de laboratorio.....	17
4.4. Análisis de datos	18
5. Resultados.....	19
5.1. Propiedades fisicoquímicas del agua de deshielo y superficial marina.....	19
5.2. Composición bioquímica de la MOP en suspensión.....	20
5.3. Aminoácidos en la MOP en suspensión.....	24
5.4. Análisis multivariados	33
6. Discusión	33
6.1. Aporte por escorrentía del Glaciar Collins hacia las aguas marino-costeras	33
6.2. Fuentes y alteraciones diagenéticas de la MOP en suspensión	35
6.3. Potenciales impactos en aguas costeras antárticas.....	40
7. Conclusiones	41
8. Consideraciones finales	43
9. Referencias Bibliográficas	43

Índice de Figuras

Figura 1. Aminoácidos agrupados según las propiedades de su cadena lateral como polares, no polares, aromáticos, ácidos y básicos (tomado Lehninger et al., 2006).	13
Figura 2. Mapa de área de estudio. A) estaciones de muestreo en cañadas de deshielo, B) estaciones de muestreo en Bahía Maxwell y Bahía Collins. Glaciar Collins = frente terrestre y marino del glaciar.	15
Figura 3. Concentración de clorofila-a y feopigmentos para las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y para las estaciones marinas.....	21
Figura 4. Concentraciones de PRT (proteínas), CHO (carbohidratos) y LIP (lípidos) en el MOP en suspensión en las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y en las estaciones marinas.	22
Figura 5. Contribución relativa de los biopolímeros al BPC total en las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y en las estaciones marinas.....	24
Figura 6. Concentración total de aminoácidos (TAAs) obtenidos en las estaciones de muestreo SEP y Marinas (Transecta C, 1 y2).	24
Figura 7. Abundancia relativa (% molar) de AAs dominantes en relación al índice de degradación (ID) para las estaciones de muestreo.	298
Figura 8. Dendrograma para el Análisis de Agrupamiento Jerárquico de las estaciones en base a la matriz de distancia euclidiana construida con las variables fisicoquímicas y bioquímicas del MOP.....	31
Figura 9. Box plot obtenido con el análisis ANOSIM para el rango de distancia entre los grupos y para cada uno de los grupos considerados (estaciones del SEP y estaciones marinas.....	32

Índice de Tablas

Tabla 1. Coordenadas geográficas, profundidad y variables fisicoquímicas del agua de deshielo y marina en las estaciones de muestreo. Prof = profundidad; T= temperatura; Cond = conductividad; Sal = salinidad; SPM = seston o material particulado en suspensión.	19
Tabla 2. Razón clorofila-a/feopigmentos (Clo-a/Feo), razón proteínas/carbohidratos (PRT/CHO), razón lípidos/carbohidratos (LIP/CHO), valor calórico (VC) y concentración de carbono biopolimérico (BPC) en el MOP en suspensión para las estaciones del SEP y las estaciones marinas.....	22
Tabla 3. Abundancia relativa de cada aminoácido (% molar) al total de AAs, EAAs (aminoácidos esenciales) y NEAAs (aminoácidos no esenciales) en las estaciones del SEP (sistema de escurrentía proglacial) y en las estaciones marinas.	26
Tabla 4. Índice de degradación (ID), razón D AAs/L AAs, y relación Ser + Thr + Gly / Asp; Asp / Glu; Ser + Thr + Gly.	27
Tabla 5. Matriz de correlación obtenida mediante el test de correlación de Pearson para indicadores bioquímicos y moleculares, como para las variables fisicoquímicas del agua.	30
Tabla 7. Contribución de cada variable a las diferencias existentes entre los grupos de estaciones mediante el análisis SIMPER.	333

Resumen

El derretimiento glaciar, del permafrost y la descarga de agua de deshielo aumentan el volumen de agua dulce, nutrientes, sedimentos y partículas orgánicas en suspensión de origen terrestre, transportado hacia los ecosistemas costero-marinos adyacentes. Estos aportes causan cambios en la salinidad y temperatura, promueven la estratificación y el aumento de la turbidez de las aguas superficiales en zonas costeras antárticas. La materia orgánica particulada (MOP) comprende tanto material alóctono como autóctono y su composición bioquímica nos brinda información acerca de su origen y su valor como fuente de alimento, siendo que el contenido de lípidos (LIP), proteínas (PRT), y carbohidratos (CHO) totales, nos permite caracterizar la composición macromolecular de la MOP. Los aminoácidos (AAs) son biomarcadores que se han utilizado con éxito como indicadores diagenéticos de la MOP en varios tipos de muestras. El uso combinado de herramientas complementarias permite discernir e identificar las diversas fuentes que componen la MOP, su estado de degradación y su destino en ecosistemas acuáticos. En este contexto, se realizó una caracterización de la composición bioquímica en términos cuantitativos y cualitativos de la MOP en suspensión en el sistema de escorrentía de deshielo del Glaciar Collins y en las aguas superficiales costeras de la Bahía Collins, mediante el análisis de biopolímeros orgánicos (PRT, LIP y CHO totales) y AAs. Las estaciones del sistema de escorrentía proglacial (SEP) presentaron características físico-químicas del agua, diferentes respecto a las estaciones marinas ubicadas en la Bahía Collins, como es esperable al tratarse de ambientes distintos. Las bajas concentraciones de SPM en la Bahía Collins han sido atribuidas a que el sistema de escorrentía glaciar está poco desarrollado y un único canal de deshielo alcanza el mar, y a que los glaciares que rodean la Bahía Collins son muy limpios aportando poco material terrestre. Asimismo, pueden deberse a la baja descarga de agua de deshielo en el momento del muestreo. Entre los componentes macromoleculares de la MOP en suspensión, la prevalencia de PRT sobre los otros dos biopolímeros, tanto en las estaciones del SEP como en las marinas, reafirma el carácter lábil de ese material. El predominio de PRT en el SEP está asociado a cianobacterias y criptofitas, pero también posiblemente a la degradación microbiana de la MOP en suspensión por organismos heterótrofos y fotoheterótrofos. El predominio de PRT en las estaciones marinas está asociado a floraciones de diatomeas fitoplanctónicas. En contraste con el SEP, la MOP en el ambiente marino posee mayor contenido de CHO y LIP asociados a detritos fitoplanctónicos poco degradados, a la acumulación de reservas energéticas por parte del fitoplancton (principalmente diatomeas) y a la actividad de pastoreo del zooplancton sobre el fitoplancton. Razones $PRT:CHO > 1$ en todas las estaciones reafirman el carácter lábil de la MOP en suspensión en ambos ambientes, sin embargo, razones $LIP:CHO > 1$ muestran el mayor valor energético de la MOP en suspensión en las estaciones marinas, debido a la alta contribución de LIP. La mayor concentración de Glu en las estaciones marinas respecto a las del SEP indica que la MOP en suspensión derivada del fitoplancton marino está poco degradada. Asimismo, la mayor concentración de Ala en la MOP en suspensión del SEP indica mayor degradación respecto del ambiente marino. Valores de ID

intermedios (0,26-0,78) indican un estado de degradación de la MOP en suspensión bajo tanto en las estaciones del SEP como en el ambiente marino, corroborado por valores de la razón entre isómeros D AAs/L AAs < 1 en ambos ambientes. La MOP marina proporciona a los consumidores marinos alimento con alto valor nutricional, rico en proteínas, mientras que la MOP terrestre es un recurso alimenticio de baja calidad para los organismos marinos. Si los glaciares continúan derritiéndose a una velocidad acelerada debido al calentamiento global, es posible que el valor nutricional de la MOP disminuya, lo que afectaría las redes tróficas de las regiones costeras de la Antártida. El presente trabajo hace énfasis en la importancia de la investigación de la dinámica de la escorrentía de agua de deshielo y la MOP en suspensión en los ecosistemas marinos costeros de la Antártida, en particular en áreas donde se espera que el derretimiento de los glaciares sea más pronunciado en el futuro.

Abstract

Glacial melting, permafrost and meltwater discharge increase the volume of freshwater, nutrients, sediments and suspended organic particles of terrestrial origin, transported to adjacent coastal-marine ecosystems. These inputs cause changes in salinity and temperature, promote stratification and increase the turbidity of surface waters in Antarctic coastal areas. Particulate organic matter (PMO) comprises both allochthonous and autochthonous material and its biochemical composition gives us information about its origin and its value as a food source, being that the content of lipids (LIP), proteins (PRT), and carbohydrates (CHO) total, allows us to characterize the macromolecular composition of the MOP. Amino acids (AAs) are biomarkers that have been successfully used as diagenetic indicators of MOP in various types of samples. The combined use of complementary tools makes it possible to discern and identify the various sources that make up the MOP, its state of degradation and its fate in aquatic ecosystems. In this context, a characterization of the biochemical composition in quantitative and qualitative terms of the MOP in suspension in the melt runoff system of Collins Glacier and in the coastal surface waters of Collins Bay was carried out, through the analysis of organic biopolymers (PRT, LIP and total CHO) and AAs. The stations of the proglacial runoff system (SEP) presented physical-chemical characteristics of the water, different from the marine stations located in Collins Bay, as is expected to be in different environments. Low concentrations of SPM in Collins Bay have been attributed to the fact that the glacier runoff system is underdeveloped and a single melt channel reaches the sea, and that the glaciers surrounding Collins Bay are very clean with little land material. They may also be due to low meltwater discharge at the time of sampling. Among the macromolecular components of the MOP in suspension, the prevalence of PRT over the other two biopolymers, both in the SEP stations and in the marine ones, reaffirms the labile character of this material. The predominance of PRT in SEP is associated with cyanobacteria and cryptophytes, but also possibly with microbial degradation of MOP in suspension by heterotrophic and photoheterotrophic organisms. The predominance of PRT in marine seasons is associated with phytoplankton diatom blooms. In contrast to the SEP, the MOP in the marine environment has a higher content of CHO and LIP associated with poorly degraded phytoplanktonic debris, the accumulation of energy reserves by phytoplankton (mainly diatoms) and the grazing activity of zooplankton on phytoplankton. $PRT:CHO > 1$ ratios in all stations reaffirm the labile character of the suspended MOP in both environments, however, $LIP:CHO > 1$ ratios show the higher energy value of the suspended MOP in marine stations, due to the high contribution of LIP. The higher concentration of Glu in marine stations compared to those of the SEP indicates that the MOP in suspension derived from marine phytoplankton is little degraded. Also, the higher concentration of Glu in the MOP in suspension of the SEP indicates greater degradation with respect to the marine environment. Intermediate ID values (0.26-0.78) indicate a low state of degradation of the MOP in suspension both in the SEP stations and in the marine environment, corroborated by values of the ratio between isomers D AAs/L AAs < 1 in both environments. Marine MOP provides marine consumers with food with high nutritional value, rich in protein, while terrestrial MOP is a low-quality

food resource for marine organisms. If glaciers continue to melt at an accelerated rate due to global warming, it is possible that the nutritional value of MOP will decrease, affecting food webs in Antarctica's coastal regions. The present paper emphasizes the importance of investigating the dynamics of meltwater runoff and suspended MOP in Antarctica's coastal marine ecosystems, particularly in areas where glacier melt is expected to be more pronounced in the future.

1. Introducción

El continente antártico se caracteriza por presentar inmensas masas de hielo, originadas por la acumulación de nieve año a año, extendiéndose por todo el territorio. Tanto las plataformas de hielo como los glaciares son parte de la criosfera global, la cual cumple un rol fundamental en el ciclo del agua, en el transporte de calor y en el albedo (Barry, 1985). El impacto del cambio climático sobre las regiones polares se ha acentuado en las últimas décadas (Turner *et al.*, 2005), ocasionando un aumento tanto en las precipitaciones como en el deshielo glaciar (Aracena *et al.*, 2018). La cobertura de hielo antártica se ha visto afectada por el aumento en la temperatura atmosférica y de la superficie del océano, promovido por el calentamiento global (Milner *et al.*, 2017), siendo las regiones occidental y norte del continente, las que han presentado una mayor tendencia al calentamiento, mientras que la temperatura en el resto de la Antártida se ha comportado de manera variable (Turner *et al.*, 2005). Un aumento en la temperatura superficial del océano en verano de 1°C y de 3°C en la temperatura atmosférica media anual, ha sido reportado para la Península Antártica (PA) (Meredith & King, 2005; Steig *et al.*, 2009). Asociado a esto, diversos estudios muestran que la mayoría de los glaciares en la PA se han retraído de manera acelerada en los últimos 50 años (Cook *et al.*, 2005; Rückamp *et al.*, 2011; Chinarro, 2014).

El derretimiento glaciar es un proceso natural que ocurre y alcanza su máximo cada verano austral en la Antártida, debido al aumento estacional en la temperatura (Meredith & King, 2005). El derretimiento glaciar y del permafrost (capa de suelo permanentemente congelado) y la descarga de agua de deshielo aumentan el volumen de agua dulce, nutrientes, sedimentos y partículas orgánicas en suspensión de origen terrestre, transportado y aportado hacia los ecosistemas costero-marinos adyacentes (Rückamp *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2016). Estos aportes causan cambios en la salinidad y temperatura, promueven la estratificación y el aumento de la turbidez de las aguas superficiales en zonas costeras (Rückamp *et al.*, 2011; Meredith *et al.*, 2018). Además, influyen directamente sobre la producción primaria marina, ya que pueden estimularla al proporcionar nutrientes extra, pero también limitarla debido a la disminución de la penetración de luz en la columna de agua (Meredith *et al.*, 2018; Moskalik *et al.*, 2018). Esto a su vez, puede ocasionar cambios en la biodiversidad y alteraciones de las redes alimentarias de los ecosistemas marinos antárticos (Milner *et al.*, 2017).

La materia orgánica particulada (MOP) operativamente se define como aquel material orgánico retenido en un filtro dado, por lo general de tamaño variable entre 0,2-0,45 y 1 µm (Verdugo *et al.*, 2004; Misic *et al.*, 2017) y comprende tanto material alóctono como autóctono, restos de organismos muertos (detritos), y también organismos vivos, entre ellos bacterias, fitoplancton, nano y microzooplancton (Volkman & Tanoue, 2002; Misic *et al.*, 2017). El conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que alteran la composición de la MOP constituyen la diagénesis (Amon & Benner, 2003; Bianchi & Canuel, 2011). Una variedad de compuestos químicos, que se someten a preservación selectiva o pérdida durante la diagénesis, se han utilizado como indicadores de las fuentes y de la madurez o grado de degradación de la MOP, tanto en suspensión en la columna de

agua, como en sedimentos de diversos ecosistemas acuáticos (Dauwe & Middelburg, 1998, Amon & Benner, 2003, Wei *et al.*, 2021). En base a su composición bioquímica, la MOP nos brinda información acerca de su origen y su valor como fuente de alimento, siendo que el contenido de lípidos, proteínas, y carbohidratos totales, nos permite caracterizar la composición macromolecular de la MOP (Fabiano *et al.*, 1993; Misic *et al.*, 2002). Los lípidos, son compuestos de reserva, hidrofóbicos y con alta estabilidad química, lo que los hace más resistentes a la degradación y, por lo tanto, se preservan muy bien en comparación con los otros componentes bioquímicos de la materia orgánica, (Meyers, 1997, Meyers, 2003). Los carbohidratos, importantes moléculas estructurales y de almacenamiento, son críticas en el metabolismo de organismos terrestres y acuáticos, siendo a su vez, la clase más abundante de biopolímeros en la Tierra (Chen, 2014) y representando componentes significativos del material orgánico disuelto y particulado en ambientes acuáticos (Arnosti *et al.*, 1994; Burdige *et al.*, 2000). Por otro lado, las proteínas constituyen aproximadamente el 50% de la materia orgánica (Romankevich, 1984, Bianchi & Canuel, 2011), siendo sus componentes básicos los aminoácidos (AAs). Estos constituyen las principales formas de nitrógeno, tanto en organismos terrestres como acuáticos, y también representan componentes importantes de la materia orgánica viva y muerta (Fernandes *et al.*, 2014). Los marcadores moleculares o biomarcadores, son compuestos orgánicos complejos constituidos por carbono, hidrógeno, y otros elementos, con distribuciones únicas en materia orgánica de fuentes distintas, cuyas características estructurales proveen información acerca de la fuente de la cual provienen y su reactividad, (Gaines *et al.*, 2009, Bianchi & Canuel, 2011). Los AAs son una clase de biomarcadores cuyos rendimientos (*yields*) y composición se han utilizado con éxito como indicadores diagenéticos en varios tipos de muestras (MOP en suspensión, sedimentos, entre otras). Tres mecanismos son responsables de los cambios en las concentraciones de aminoácidos durante la diagénesis: (1) preservación selectiva, (2) formación y acumulación de materia orgánica de origen bacteriana, y (3) transformación por descomposición bacteriana (Keil *et al.*, 2000). Algunos AAs se descomponen de forma selectiva y otros preferentemente se preservan durante la diagénesis (Keil *et al.*, 2000; Vandewiele *et al.*, 2009, Zhang *et al.*, 2012). La Glicina, Serina y Treonina tienden a acumularse durante la degradación de la MOP, mientras que el Ácido Glutámico, la Tirosina y la Fenilalanina se consumen (Dauwe *et al.*, 1999; Fernandes, 2011). Debido a que distintos procesos diagenéticos están involucrados en la formación y preservación de la MOP marina y terrestre, ambas muestran una composición de aminoácidos significativamente diferente (Dittmar *et al.*, 2001; Fernandes, 2011). Además, los D-aminoácidos pueden usarse para estimar la contribución microbiana a la MOP detrítica (Vandewiele *et al.*, 2009; Fernandes, 2011). El uso combinado de herramientas complementarias permite discernir e identificar las diversas fuentes que componen la MOP, así como, las alteraciones diagenéticas, estado de degradación y su destino en ecosistemas acuáticos (Bianchi & Canuel, 2011).

Estudios sobre la MOP que es transportada por esorrentía glaciaria, se han centrado en su mayoría en características cuantitativas, mientras que la información sobre su composición bioquímica y

valor nutricional es relativamente menor (Kim *et al.*, 2016; Misic *et al.*, 2017). Tanto la cantidad como la composición de la MOP son cruciales para sustentar las comunidades heterótrofas pelágicas y bentónicas (Volkman & Tanoue, 2002). La MOP marina representa un recurso alimenticio rico en proteínas para los organismos marinos, mientras que la MOP terrestre tiene un valor alimenticio muy bajo, ya que la mayoría de ellos son incapaces de digerir y asimilar compuestos refractarios, tales como la celulosa y la lignina, sin previa descomposición microbiana (Antonio *et al.*, 2010; Zaborska *et al.*, 2016). La cantidad y composición de materia orgánica disponible para los consumidores es controlada por varios factores ambientales (por ejemplo, condiciones oceanográficas, cobertura de hielo, estación, profundidad, aportes terrestres) y biológicos (por ejemplo, grupos presentes entre los productores primarios, productividad, tasa de degradación microbiana, pastoreo por parte del zooplancton), siendo todos factores que actúan tanto a escala local como regional (Zaborska *et al.*, 2016).

1.1. Aminoácidos y su aplicación en estudios biogeoquímicos

Los aminoácidos (AAs) son los componentes estructurales fundamentales de las proteínas, estas se componen de 20 α -aminoácidos. Todos los AAs están compuestos por un grupo amino, un grupo carboxilo, un átomo de H y un grupo R (cadena lateral) unido a un átomo de C (α -carbono) (Lehninger *et al.*, 2006). Los mismos se clasifican según su grupo funcional en AAs: aromáticos (fenilalanina, tirosina, triptófano), polares (serina, cisteína, treonina, asparagina, glutamina), apolares (glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, metionina, prolina), ácidos (ácido aspártico, ácido glutámico) y básicos (lisina, arginina, histidina) (Figura 1.) Los α -aminoácidos son quirales, es decir que no son superponibles a su imagen especular. Las dos formas especulares posibles de los aminoácidos se denominan isómero L e isómero D. Solamente los L-aminoácidos constituyen las proteínas (Bianchi & Canuel, 2011).

De los 20 aminoácidos, 11 son conocidos como aminoácidos no esenciales porque pueden ser sintetizados por animales (alanina, arginina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, ácido glutámico, glicina, prolina, serina y tirosina), y los 9 restantes llamados esenciales, deben ser obtenidos por vía dietética (histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina), siendo sintetizados típicamente por plantas, hongos y bacterias (Bianchi & Canuel, 2011).

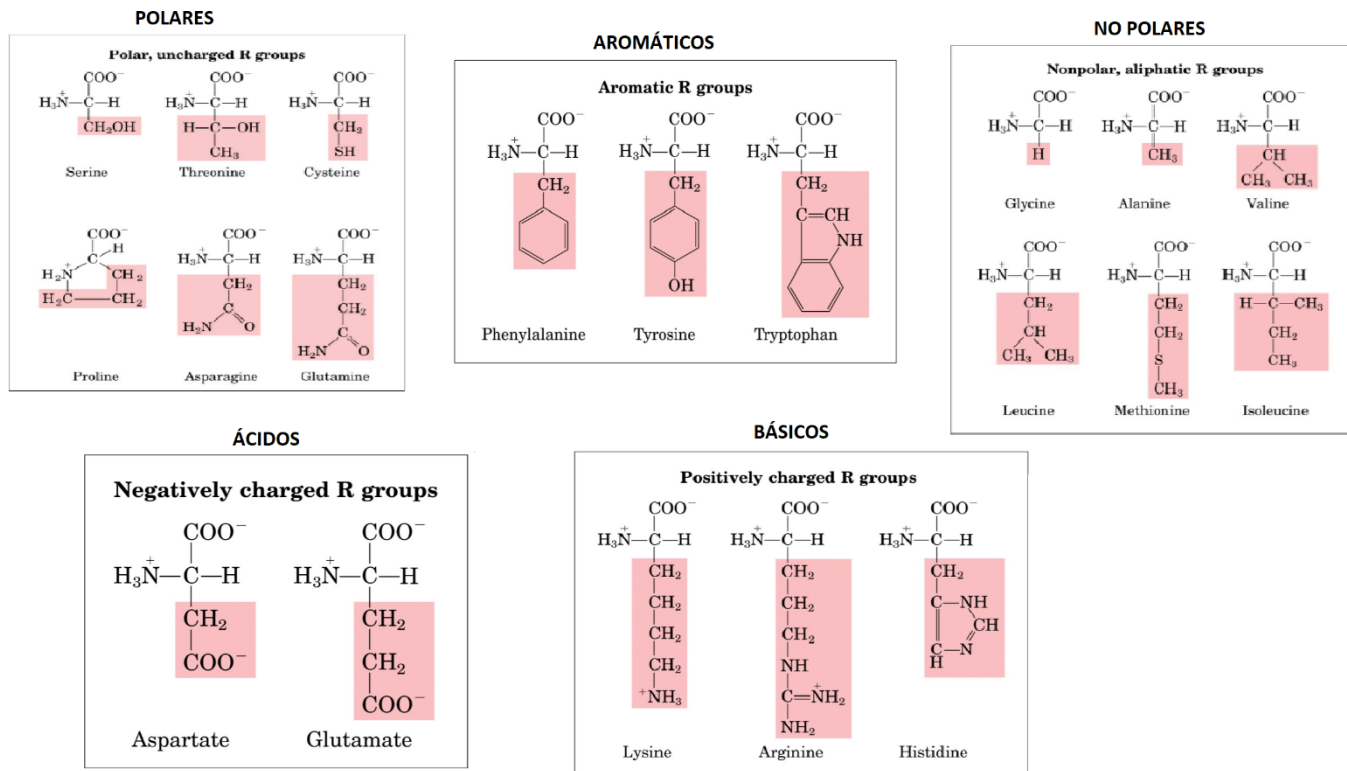


Figura 1. Aminoácidos agrupados según las propiedades de su cadena lateral como polares, no polares, aromáticos, ácidos y básicos (tomado Lehninger *et al.*, 2006).

Los aminoácidos en soluciones no acuosas, se conservan como iones dipolares, el grupo carboxilo se encuentra como ion carboxilato (COO^-) y el grupo amino existe como grupo amonio (NH^{+3}), estos iones dipolares se los conoce como zwitteriones y son eléctricamente neutros (Lehninger *et al.*, 2006; Bianchi & Canuel, 2011). En solución acuosa, existe un equilibrio entre el ion dipolar y las formas aniónicas y catiónicas. Por lo tanto, la forma dominante de un aminoácido va a estar determinada en gran medida por el pH de la solución en la que se encuentre (Lehninger *et al.*, 2006).

Algunos estudios han argumentado que las diferencias que se presentan en la composición de AAs en la columna de agua y/o sedimentos marinos se deben principalmente a la degradación o descomposición, y no tanto, a su procedencia de fuentes distintas (Dauwe & Middelburg, 1998; Dauwe *et al.*, 1999, Zhu *et al.*, 2016). En función de esto, para evaluar el grado de descomposición de los AAs presentes en la materia orgánica, se utiliza el *Índice de Degradación* (DI, por su sigla en inglés) derivado de un análisis de componentes principales (PCA), el cual incluye la composición de AAs en una gran diversidad de muestras, que van desde fitoplancton fresco hasta sedimentos turbidíficos altamente degradados:

$$DI = \sum_i \frac{\text{var}_i - \text{AVGvar}_i}{\text{STDvar}_i} \times \text{fac. coef.}_i$$

donde var_i es el porcentaje molar (mol %) del aminoácido i , y AVGvar_i , STDvar_i y fac.coef._i son el %

molar promedio, la desviación estándar y el coeficiente factorial del aminoácido i , respectivamente. Los coeficientes factoriales se calculan mediante el análisis de componentes principales (PCA) y se citan de la literatura (Vandewiele *et al.*, 2009). El DI varía de +1 para fitoplancton/bacterias hasta -1,5 para sedimentos óxicos altamente degradados. Cuanto más negativo es el valor de DI, más degradada está la MOP de la muestra, mientras que valores positivos de DI indican que la MOP es fresca (Dauwe *et al.*, 1999).

2. Hipótesis

Se espera mayor contribución de MOP terrestre en aguas superficiales de canales y cañadas proglaciales como consecuencia del derretimiento glaciar y del permafrost, y que ésta disminuya hacia aquellas zonas alejadas de la costa en la Bahía Collins, en función de una mayor contribución relativa de MOP marina.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Caracterizar la materia orgánica particulada (MOP) en suspensión, transportada y aportada por la escorrentía de deshielo del Glaciar Collins hacia las aguas costeras superficiales de la Bahía Collins, Isla Rey Jorge, Antártida.

3.2. Objetivos específicos

-Determinar la composición bioquímica en términos cuantitativos y cualitativos de la MOP en suspensión en la escorrentía de deshielo del Glaciar Collins y en las aguas superficiales costeras de la Bahía Collins, mediante el análisis de biopolímeros orgánicos (proteínas, lípidos y carbohidratos totales).

-Discriminar el origen, fuentes y estado de degradación de la MOP en suspensión desde el sistema de escorrentía del Glaciar Collins hasta las aguas costeras adyacentes mediante el uso de aminoácidos.

4. Materiales y Métodos

4.1. Área de estudio

Las Shetland del Sur constituyen un archipiélago que comprende más de 10 islas, donde la Isla Rey Jorge (IRJ) (62° 02' 00" S - 58° 21' 00" O) se caracteriza por ser la de mayor superficie (75 km²) (Chinarro, 2014). Se encuentra en el extremo norte de la PA, y cuenta con ocho bases científicas permanentes que funcionan todo el año. Entre ellas, la Base Científica Antártica Artigas (BCAA), donde se desarrollan las principales actividades del Programa Nacional Antártico (PNA) de Uruguay (Figura 2). La Bahía Maxwell (62 13,7 ' S - 58 ° 50,9 ' O) ubicada en el extremo occidental, es una de

las dos bahías principales de la IRJ, con una extensión de cerca de 140 km², teniendo unos 15 km de largo y entre 6 y 15 km de ancho (Figura 2). La profundidad media de la Bahía Maxwell es de 260 m, mientras que la mayor profundidad se encuentra en su porción exterior y está cerca de los 500 m (Munoz & Wellner, 2018). Sus aguas superficiales presentan baja salinidad y temperatura, pero alta turbidez, lo cual está asociado al ingreso de material terrígeno por escorrentía durante los períodos de mayor deshielo glaciar (Yoon *et al.*, 1998). La Bahía Maxwell está circundada por varias bahías tributarias más pequeñas, donde glaciares de marea presentan desprendimiento activo de bloques de hielo (*calving*), siendo la Bahía Collins ubicada al norte, una de ellas (Llanillo *et al.*, 2019). El área de captación del Glaciar Collins es de unos 50 km² y la zona costera adyacente está directamente influenciada por su presencia (Munoz & Wellner, 2018).

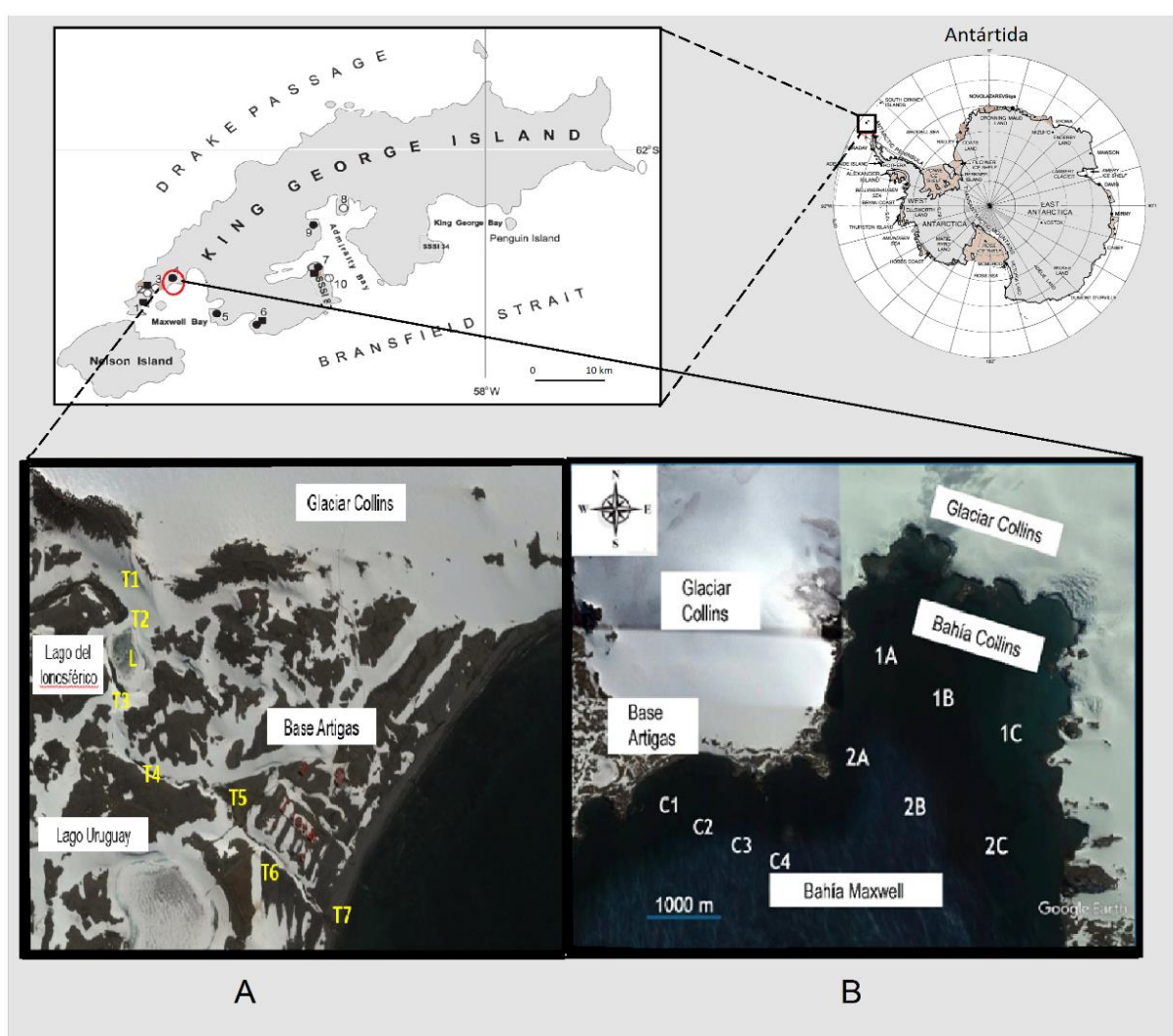


Figura 2. Mapa de área de estudio. A) estaciones de muestreo en cañadas de deshielo, B) estaciones de muestreo en Bahía Maxwell y Bahía Collins. Glaciar Collins = frente terrestre y marino del glaciar.

El área del presente estudio cubre el lado sur del Glaciar Collins, conocido como Domo de Bellingshausen, se ubica al suroeste de la IRJ, próximo a la BCAA (Figura 2). El Glaciar Collins presenta un sistema de escorrentía superficial con varias ramas o canales de deshielo proglaciales

que convergen en un lago cercano a la estación de observación Ionosférica de la BCAA, de donde surge una cañada única de deshielo que fluye por debajo del puente que conduce a la BCAA, para finalmente desembocar en el mar (Chinarro, 2014) (Figura 2 A). Durante el verano austral, ocurre un aumento de la estratificación debido al calentamiento y al aporte de agua dulce de deshielo que afecta los 80 m superiores de la columna de agua en la Bahía Collins. La presencia de aguas con alta salinidad cerca del fondo estaría relacionada a intrusiones episódicas de Agua Circumpolar Profunda Superior modificada (m-UCDW por su sigla en inglés), al igual que lo reportado para la Bahía Maxwell (Llanillo *et al.*, 2019).

4.2. Diseño de muestreo

El presente trabajo se desarrolló en el marco del proyecto de investigación “Efectos del derretimiento del Glaciar Collins sobre el ecosistema costero marino antártico”, el cual cuenta con el aval y apoyo del Instituto Antártico Uruguayo (IAU). La colecta de muestras en aguas superficiales marinas en la Bahía Collins, se realizó en febrero de 2018 durante el crucero oceanográfico ORCA, a bordo del B/O “BAP Carrasco” de la Marina de Guerra del Perú, en el marco de un convenio de cooperación científica entre la Facultad de Ciencias, Udelar, el Instituto Antártico Uruguayo (IAU), el INGEMMET y el Ministerio de Relaciones Exteriores de Perú. El muestreo de agua superficial procedente del sistema de drenaje del Glaciar Collins fue realizado en el mismo período, a pie, dada la cercanía a la BCAA. Se tomaron un total de 18 muestras en estaciones georeferenciadas. Las estaciones correspondientes al sistema de escorrentía proglacial se distribuyeron desde el frente terrestre del Glaciar Collins, incluyendo 2 estaciones en un canal de deshielo (T1, T2), 1 en el Lago del Ionosférico (L) y 5 en la cañada de deshielo que atraviesa la BCAA (T3-T7) y descarga en la Bahía Collins (Figura 2A). En la zona costero-marina las estaciones de muestreo se distribuyeron en tres transectas denominadas Transecta 1, Transecta 2 y Transecta C (Figura 2B). La transecta 1 se encuentra a una distancia aproximada de 1000 m con respecto a la costa (estaciones 1A, 1B, 1C) y la transecta 2 a una distancia de 2000 m (estaciones 2A, 2B, 2C), presentando cada una, 3 estaciones de muestreo con una distancia de 1000 m entre ellas. Estas dos transectas se sitúan paralelas entre sí, alejándose de la costa y del frente marino del Glaciar Collins. La transecta C presenta 4 estaciones de muestreo (estaciones C1-C4) separadas entre sí por una distancia de 500 m, que están distribuidas desde la desembocadura de la cañada de deshielo que forma parte del sistema de escorrentía proglacial, hacia mar adentro (Figura 2B). Las muestras fueron colectadas con bidones de plástico limpios y enjuagados con agua de la estación (entre 12 -15 L por estación). En los laboratorios de la BCAA se concentraron las partículas en suspensión filtrando ~ 2 L de agua a través de filtros GF/F previamente calcinados (4 h; 450 °C)(Whatman®, 47 mm, tamaño de poro nominal 0,7 µm) bajo vacío suave, e inmediatamente congelados (- 20 °C) hasta su análisis en el laboratorio. Todas las muestras se liofilizaron antes del análisis. El seston o material particulado en suspensión (SPM por su sigla en inglés) se determinó por diferencia de peso antes y después del secado usando una balanza analítica. En cada estación la profundidad, temperatura y salinidad/conductividad se midieron *in situ*

con un CTD Seabird en la zona costero-marina, y con un multiparámetro YSI en el sistema de drenaje proglacial, respectivamente.

4.3. Análisis de laboratorio

El análisis de las proteínas (PRT), carbohidratos (CHO) y lípidos (LIP) totales en sedimentos se realizó por métodos colorimétricos, siguiendo los protocolos descritos en Danovaro (2010). Las PRT se analizaron por el método de Lowry *et al.* (1951), basado en la habilidad de los aminoácidos tirosina, triptófano y algunos complejos proteína-ion Cu^{+2} de reducir el reactivo Folin Ciocalteau, dando un producto azul que se leyó colorimétricamente a 750 nm. La concentración de CHO fue determinada mediante la metodología descrita por Dubois *et al.* (1956). El método se basa en la capacidad de los azúcares simples, oligosacáridos, polisacáridos y sus derivados de resultar en un producto de color amarillo - anaranjado ante la presencia de fenol y ácido sulfúrico concentrado, el cual puede leerse espectrofotométricamente a 485 nm. Los LIP fueron extraídos con una solución de cloroformo y metanol (2:1 v/v) en ultrasonido según Folch *et al.* (1957) modificado y determinados por calcinación según Marsh & Weinstein (1966). La concentración de lípidos totales fue leída a 375 nm. Para las PRT, LIP y CHO se construyeron curvas de calibración con coeficientes de determinación $r^2 > 0,95$ utilizando seroalbúmina bovina (BSA), tripalmitina y glucosa como estándares, respectivamente. A partir de las mismas se calcularon las concentraciones de los distintos biopolímeros. Para el análisis de clorofila-a y feopigmentos se utilizó el método de Lorenzen (1967) según descrito en Danovaro (2010).

El análisis de AAs siguió el protocolo de Fitznar *et al.* (1999), cuya descripción detallada es proporcionada por Zhu *et al.* (2014). Brevemente, los filtros GF/F se hidrolizaron con HCl a 110 °C durante 24 h. Después se hizo la derivatización con O- ftaldialdehído y N- isobutiril-L / D cisteína (IBLC / IBDC). Los enantiómeros de los AAs se midieron en hidrolizados usando un sistema de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (serie 1200, Agilent, EE. UU.). Ácido aspártico (Asp), ácido glutámico (Glu), alanina (Ala), arginina (Arg), glutamina, (Gln), isoleucina (Ile), leucina (Leu), lisina (Lys), metionina (Met), fenilalanina (Phe), serina (Ser), treonina (Thr), tirosina (Tyr) y valina (Val) fueron los AAs identificados y cuantificados. También se analizaron los AAs no quirales, ácido γ - aminobutírico (GABA) y glicina (Gly). Las formas D (dextrógiras) de AAs (D-AA) generadas por hidrólisis ácida se calibraron de acuerdo con Kaiser & Benner (2005). Los análisis se desarrollaron en el State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research de la East China Normal University en Shanghai, China. Cabe mencionar que investigadores de esta institución participan del proyecto de investigación en el que se enmarca este trabajo. Por lo tanto, ya que los datos estaban disponibles y proporcionan información relevante para los objetivos aquí propuestos, se decidió incluirlos y analizarlos.

4.4. Análisis de datos

Se calcularon las razones proteínas carbohidratos (PRT:CHO) y lípidos carbohidratos (LIP:CHO), como indicadores del estado de degradación y del valor energético de la MOP, respectivamente (Galois *et al.*, 2000; Pusceddu *et al.*, 2011). Para obtener el carbono biopolimérico (BPC) las concentraciones de los tres biopolímeros orgánicos fueron convertidas en equivalentes de carbono y luego sumadas. Esta conversión fue realizada empleando los factores de conversión 0,49 para PRT, 0,40 para CHO y 0,75 para LIP (Fabiano & Danovaro, 1994; Pusceddu *et al.*, 2011). Las concentraciones de PRT, CHO y LIP se utilizaron para estimar el valor calórico de la MOP (Kcal g MOP^{-1}) siguiendo la ecuación de Winberg (1971) ($\text{Kcal g MOP}^{-1} = 0.055\% \text{ PRT} + 0.041\% \text{ CHO} + 0.095\% \text{ LIP}$). También se calculó la razón clorofila-a y feopigmentos (Chl-a:Phaeo) como indicador de la labilidad de la MOP, y así inferir si es fresca y derivada del fitoplancton vivo o de detritos degradados producto del pastoreo del zooplancton sobre el fitoplancton (Collos *et al.*, 2005; Cau *et al.*, 2021). Además, se utilizó un subconjunto de aminoácidos y las relaciones Asp/Glu, (Ser + Thr + Gly) y (Ser + Thr + Gly)/Asp para examinar la variación en la composición de la MOP en suspensión (Sheridan *et al.*, 2002).

Para verificar la existencia de diferencias significativas entre las estaciones del sistema de escorrentía proglacial (SEP de aquí en adelante) y las estaciones marinas, respecto a las variables fisicoquímicas de las aguas superficiales, se empleó el test de Student para muestras independientes. La normalidad de los datos se verificó previamente utilizando el test de Shapiro-Wilks. En los casos en que no hubo normalidad de los datos se utilizó el test no paramétrico de Mann-Whitney. En ambos casos, los análisis estadísticos se realizaron considerando un nivel de significancia de $p < 0,05$ en la comparación de las medias (Zar, 1999).

Se exploraron mediante análisis de correlación de Pearson (matriz de correlación) las relaciones entre los distintos indicadores (bioquímicos y moleculares) con las variables fisicoquímicas del agua de ambos ambientes, SEP y zona costero-marina. En este tipo de análisis los pares de variables con coeficientes de correlación positivos y valores de $P < 0,05$ tienden a aumentar juntos. Para los pares con coeficientes de correlación negativos y valores de $P < 0,05$, una variable tiende a disminuir mientras que la otra aumenta. Para pares con valores de $P > 0,05$, no existe una relación lineal significativa entre las dos variables. Para identificar grupos de muestras similares respecto a sus características fisicoquímicas y bioquímicas se realizó un Análisis de Agrupamiento Jerárquico (*Hierarchical Agglomerative Clustering*). Este análisis busca identificar grupos de muestras o estaciones (modo Q) relativamente homogéneos basándose en las características seleccionadas, mediante un algoritmo que comienza con cada muestra o estación en un grupo diferente y los combina hasta que sólo queda uno. Esto se hace bajando gradualmente el nivel de similitud en el que se forman los grupos y agrupando las muestras en forma jerárquica. Como resultado, las muestras o estaciones combinadas dentro de un mismo grupo serán más similares entre sí, que con las de otros grupos (Clarke & Warwick, 2001). Cuando se consideran variables abióticas, este análisis se realiza partiendo de una matriz de disimilitud construida en base a la distancia euclidiana (Clarke,

1993; Clarke & Warwick, 2001). Para comprobar las diferencias y/o semejanzas entre los grupos de estaciones previamente definidos en el análisis de agrupamiento, se realizó un Análisis de Similitud (ANOSIM). Este análisis multivariado no paramétrico, permite testar estadísticamente si la semejanza/disimilitud entre dos o más grupos de muestras, operando directamente en la matriz de disimilitud construida en base a la distancia euclidiana. El estadístico R varía entre -1 y 1, cuanto mayor el valor de R y menor la probabilidad ($p < 0,05$) mayor será la diferencia y/o semejanza entre los grupos (Clarke, 1993; Clarke & Warwick, 2001). Se empleó el análisis SIMPER (Similarity Percentage Breakdown) o análisis del porcentaje de similitud para evaluar la contribución porcentual promedio de las variables individuales a la disimilitud entre las muestras en base a la matriz de distancia euclidiana. Esto permite identificar que variables son las que contribuyen a las diferencias entre cada uno de los grupos de muestras previamente comprobados con el ANOSIM y la contribución relativa de las mismas a esas diferencias (Clarke & Warwick, 2001). Los paquetes estadísticos, SigmaPlot 14.5 y Past 4.04 fueron utilizados en los análisis. Cabe resaltar, que en los casos en que la estación T2 presentó valores extremos (*outliers*) de alguna de las variables, por ejemplo, temperatura y concentraciones de los biopolímeros orgánicos, fue excluida de los análisis para no afectar la estimación de los parámetros.

5. Resultados

5.1. *Propiedades fisicoquímicas del agua de deshielo y superficial marina*

Los canales de deshielo del SEP del Glaciar Collins son muy someros con profundidades entre 0,1 y 0,5 m (Tabla 1). En las estaciones de la Transecta C es evidente el gradiente batimétrico con profundidades que variaron entre 136 m en la estación C1, hasta 216 m en la estación C4 (Tabla 1). Las estaciones de la Transecta 1 presentaron profundidades entre 57 y 66 m. En contraste, en las estaciones de la Transecta 2 la profundidad varió entre 97 m y 186 m (Tabla 1). La temperatura varió entre 0,7 y 6,5 °C en las estaciones del SEP. El valor máximo y mínimo correspondieron a las estaciones T1 y T2, respectivamente. La temperatura superficial del agua de mar fue homogénea y se mantuvo en torno a 1°C (Tabla 1). Además, fue significativamente menor que la temperatura registrada en el agua de las estaciones del SEP ($U=10,00$; $p = 0,015$). El pH varió entre 7,2 y 8,9, registrándose valores $> 8,2$ en la estación T7 y en todas las estaciones marinas (Tabla 1). Las estaciones del SEP presentaron valores de pH significativamente menores a los registrados en las estaciones marinas ($t= -8,11$; $p = 0,001$). Las estaciones del SEP presentaron valores de conductividad entre 7 μS (estación T1) y 56 μS (estación T4), mientras que la salinidad en las estaciones marinas fue muy homogénea con valores entre 34 y 34,2 (Tabla 1). La concentración de material particulado en suspensión (SPM) mostró un máximo en la estación T2 a una profundidad de 0,1 m (563 mg L^{-1}) (Tabla 1). El resto de las estaciones del SEP presentaron concentraciones de 3,59 (estación T1) y 9,64 mg L^{-1} (estación T7) (Tabla 1). En las estaciones marinas la concentración de SPM se mantuvo entre 21,6 y 26,7 mg L^{-1} , estación C3 y 2B, respectivamente (Tabla 1). La concentración de SPM presentó valores significativamente mayores

a los encontrados en las estaciones del SEP ($t = -19,71$; $p = <0,0001$).

Tabla 1. Coordenadas geográficas, profundidad y variables fisicoquímicas del agua de deshielo y marina en las estaciones de muestreo. Prof = profundidad; T= temperatura; Cond = conductividad; Sal = salinidad; SPM = seston o material particulado en suspensión.

	<i>Estación</i>	<i>Latitud (S)</i>	<i>Longitud (W)</i>	<i>Prof (m)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Cond (μS/cm)</i>	<i>SPM (mg L-1)</i>
<i>Estaciones SEP (sistema de escorrentía proglacial)</i>	T1	62°10'44.2''	58°54'28.6''	0,1	0,7	7,5	7	3,59
	T2	62°10'47.9'	58°54'33.3''	0,1	6,5	7,4	7,3	563
	L	62°10'59.5'	58°54'29.1''	1	2,1	7,8	22	7,76
	T3	62°10'56.2''	58°54'38.6''	0,5	3,3	7,4	30,2	7,31
	T4	62°10'55.2''	58°54'41.7''	0,3	3,7	7,2	56	7,30
	T5	62°10'59.5'	58°54'29.2''	0,4	3,9	7,8	50	8,21
	T6	62°11'06.0''	58°54'18.2''	0,5	3,5	7,9	40	6,23
	T7	62°11'10.8''	58°54'12.9''	0,5	3	8,4	37,8	9,64
	<i>Estación</i>	<i>Latitud (S)</i>	<i>Longitud (W)</i>	<i>Prof (m)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Sal</i>	<i>SPM (mg L-1)</i>
<i>Estaciones marinas (Transecta C, 1 y 2)</i>	C1	62° 11' 0.07"	58° 49' 51.6"	136	1,6	8,7	34,1	26,6
	C2	62° 11' 43.7"	58° 50' 35.6"	166	0,8	8,9	34,2	23,7
	C3	62° 12' 3.82"	58° 49' 4.34"	206	1	8,7	34,1	21,6
	C4	62° 11' 17.0"	58° 48' 36.4"	216	1,2	8,6	34,1	24,1
	1A	62° 11' 28.8"	58° 53' 9.64"	66	1,1	8,6	34,1	23,2
	1B	62° 11' 36.0"	58° 52' 40.2"	57	1,3	8,6	34	23,0
	1C	62° 11' 47.9"	58° 52' 4.32"	57	1,3	8,6	34	25,6
	2A	62° 11' 53.8"	58° 51' 44.0"	106	1,2	8,7	34	23,0
	2B	62° 11' 26.0"	58° 51' 34.0"	186	1,3	8,7	34	26,7
	2C	62° 10' 56.2"	58° 49' 59.9"	97	1,2	8,6	34,1	25,1

5.2. Composición bioquímica de la MOP en suspensión

La Clorofila-a en las estaciones del SEP, presentó concentraciones entre 0,18 y 1,07 $\mu\text{g L}^{-1}$, correspondiendo el mínimo a la estación T1 y el máximo a la estación T3 (Figura 3). En las estaciones marinas la concentración de Clorofila-a varió desde 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ en la estación 1C hasta 0,89 $\mu\text{g L}^{-1}$ en la estación C1 (Figura 3). Los feopigmentos presentaron en las estaciones del SEP valores que oscilaron entre 0,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ (estación T1) y 0,61 $\mu\text{g L}^{-1}$ (estación T3) (Figura 3). Las concentraciones en las estaciones marinas variaron desde 0,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ (estaciones C3, C4, 2B) hasta 0,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ (estación C2) (Figura 3). La concentración de Clorofila-a fue significativamente mayor en las estaciones del SEP, comparativamente a las estaciones marinas ($t = 2,581$; $p = 0,021$). Sin embargo, no hubo diferencias significativas en la concentración de feopigmentos entre las estaciones marinas y las del SEP ($U = 33,00$; $p = 0,845$).

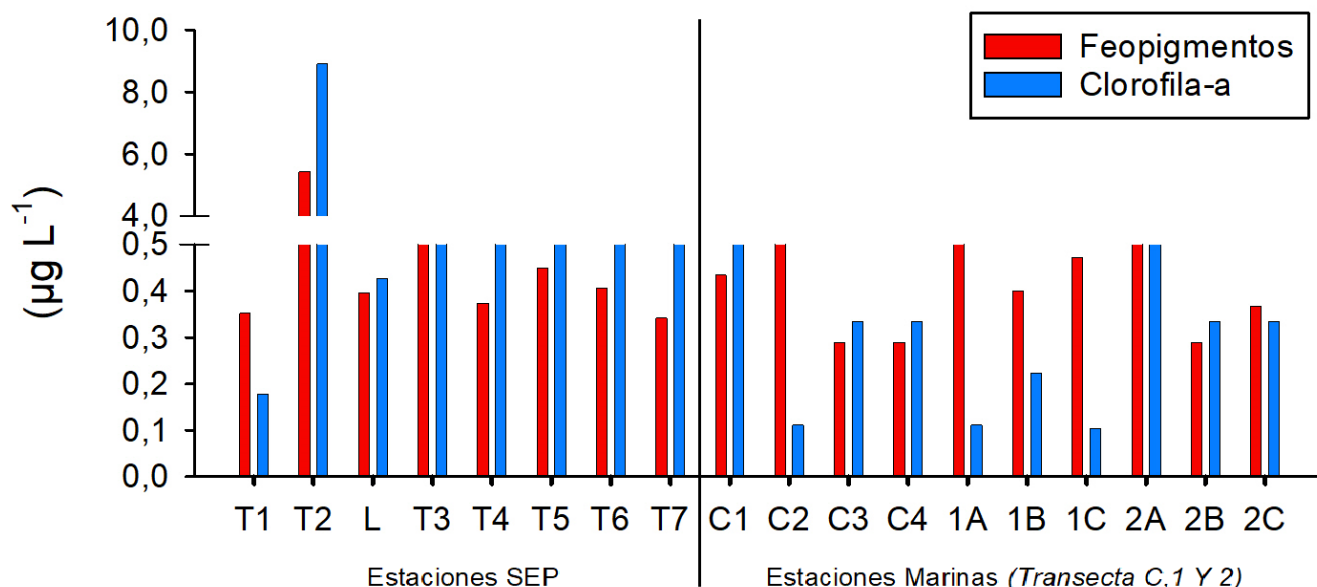


Figura 3. Concentración de clorofila-a y feopigmentos para las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y para las estaciones marinas.

La concentración de proteínas (PRT) presentó un valor máximo de $788 \mu\text{g L}^{-1}$ en la estación T2 del SEP, seguida por la estación T5 con un valor de $124 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4). En las estaciones marinas se registraron concentraciones de PRT entre $48,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (estación C2) y $99,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (estación 2C) (Figura 4). No hubo diferencias significativas en la concentración de PRT entre las estaciones marinas y las del SEP ($U = 17,00$; $p = 0,079$). Los carbohidratos (CHO), también presentaron su máxima concentración, igual a $430 \mu\text{g L}^{-1}$ en la estación T2, seguida por la estación 2C de la transecta 2 con $76,5 \mu\text{g L}^{-1}$ y correspondiendo la menor concentración $17,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a la estación T1 (Figura 4). Las estaciones del SEP presentaron concentraciones de CHO significativamente menores a las registradas en las estaciones marinas ($U = 10,00$; $p = 0,015$). Al igual que los otros dos biopolímeros orgánicos, los lípidos (LIP) presentaron un máximo en la estación T2, con una concentración de $220 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4). En las demás estaciones del SEP, los LIP presentaron valores entre $20,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (estación T1) y $53,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (estación T3). En las estaciones marinas la concentración de LIP varió entre $34,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (estación 1B) y $98,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (estación 2B), observándose un aumento de la concentración de LIP en las estaciones de la transecta C, hacia distancias mayores de la costa (Figura 4). Los LIP presentaron concentraciones significativamente mayores en las estaciones marinas que en las del SEP ($U = 8,00$; $p = 0,008$).

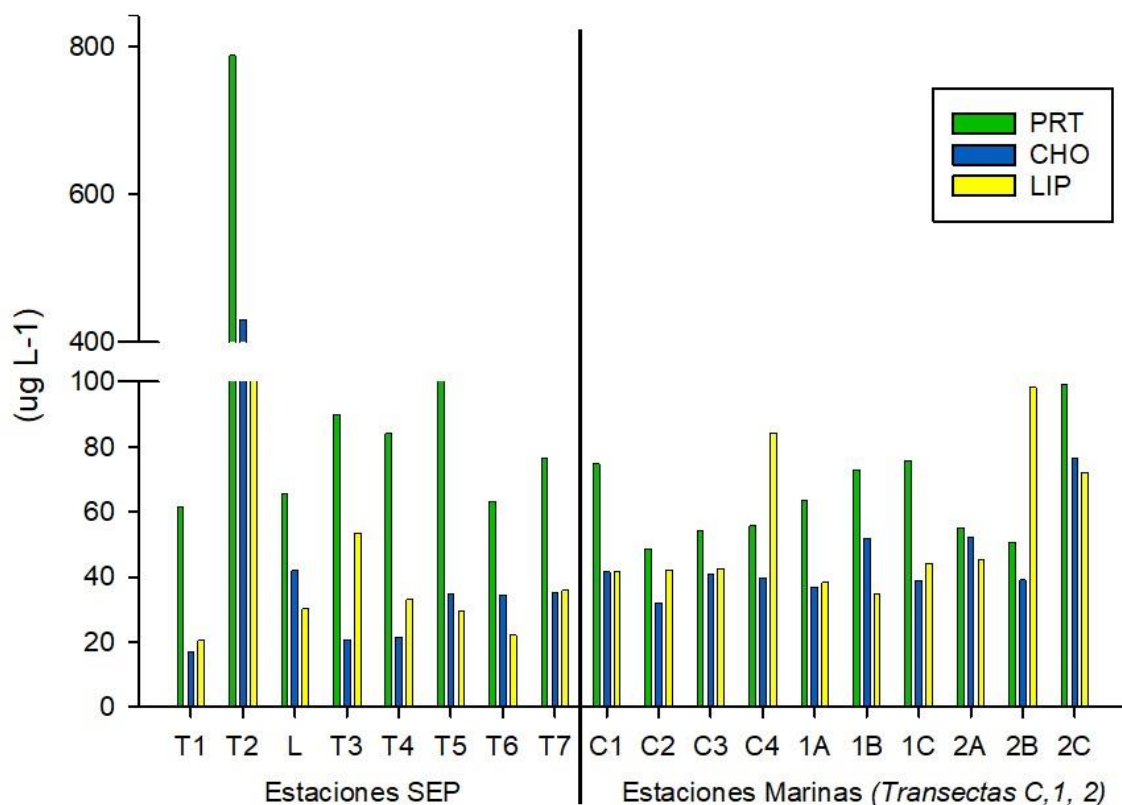


Figura 4. Concentraciones de PRT (proteínas), CHO (carbohidratos) y LIP (lípidos) en el MOP en suspensión en las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y en las estaciones marinas.

Excepto en la estación T1, la razón clorofila-*a*:feopigmentos (Clo-*a*/Feo) presentó valores > 1 en las estaciones del SEP (Tabla 2). En las estaciones marinas la razón Clo-*a*/Feo varió entre 0,15 en la estación C2 y 2,05 en la C1. Todas las estaciones de la Transecta 1, presentaron razones Clo-*a*/Feo < 1 , al igual que las estaciones 2A y 2C de la Transecta 2. En contraste, las estaciones de la Transecta C, exceptuando la C2, presentaron razones Clo-*a*/Feo > 1 (Tabla 2). Por otro lado, valores de la razón PRT/CHO > 1 fueron obtenidos para todas las estaciones, correspondiendo los más elevados a estaciones del SEP (Tabla 2). La razón LIP/CHO varió entre 0,51 en la estación T2 y 2,59 en la T3 (Tabla 2). La mayoría de las estaciones marinas presentaron razones LIP/CHO > 1 , correspondiendo el valor mínimo de 0,67 a la estación 1B y el máximo de 2,54 a la 2B (Tabla 2). El valor calórico (VC) del MOP en suspensión en las estaciones del SEP varió entre 5,69 Kcal g POM⁻¹ (estación T2) y 6,63 Kcal g POM⁻¹ (estación T3) (Tabla 2). Entre las estaciones marinas, la 2B presentó el VC máximo de 7,30 Kcal g POM⁻¹, mientras que el VC mínimo de 5,92 Kcal g POM⁻¹, correspondió a la estación 1B (Tabla 2). Las estaciones marinas presentaron un VC del MOP en suspensión, significativamente mayor que el de las estaciones del SEP ($U = 15,50$; $p = 0,029$). La concentración de carbono biopolimérico (BPC) en las estaciones del SEP varió entre 723,3 µgC L⁻¹ en la estación T2 y 52,3 µgC L⁻¹ en la T1, mientras que en las estaciones marinas el BPC presentó

valores entre 68,1 $\mu\text{gC L}^{-1}$ (estación C2) y 133,4 $\mu\text{gC L}^{-1}$ (estación 2C) (Tabla 2), no habiendo diferencias significativas en la concentración de BPC entra las estaciones del SEP y las marinas ($t = -1,715$; $p = 0,107$).

Tabla 2. Razón clorofila-a/feopigmentos (Clo-a/Feo), razón proteínas/carbohidratos (PRT/CHO), razón lípidos/carbohidratos (LIP/CHO), valor calórico (VC) y concentración de carbono biopolimérico (BPC) en el MOP en suspensión para las estaciones del SEP y las estaciones marinas.

	<i>Estación</i>	<i>Clo-a/Feo</i>	<i>PRT/CHO</i>	<i>LIP/CHO</i>	<i>VC (Kcal g POM⁻¹)</i>	<i>BPC ($\mu\text{gC L}^{-1}$)</i>
<i>Estaciones SEP (sistema de Escorrentía proglacial)</i>	T1	0,51	3,61	1,21	6,09	52,35
	T2	1,64	1,83	0,51	5,69	723,28
	L	1,08	1,56	0,72	5,95	71,68
	T3	1,74	4,36	2,59	6,63	92,50
	T4	2,00	3,90	1,53	6,23	74,62
	T5	1,67	3,54	0,84	5,87	96,57
	T6	1,58	1,84	0,64	5,84	61,22
<i>Estaciones Marinas (Transecta C, 1 y 2)</i>	T7	2,50	2,17	1,02	6,14	78,59
	C1	2,05	1,80	1,00	6,18	84,31
	C2	0,15	1,52	1,32	6,51	68,07
	C3	1,15	1,32	1,04	6,32	74,80
	C4	1,15	1,40	2,12	7,07	106,39
	1A	0,22	1,72	1,04	6,23	74,56
	1B	0,56	1,41	0,67	5,92	82,40
	1C	0,22	1,95	1,13	6,27	85,71
	2A	0,79	1,06	0,86	6,20	81,79
	2B	1,15	1,30	2,52	7,30	114,10
	2C	0,91	1,30	0,94	6,23	133,36

En las estaciones del SEP, las PRT fueron dominantes sobre los otros biopolímeros en la composición al carbono biopolimérico (BPC) del MOP en suspensión. En contraste, en las estaciones marinas la contribución relativa de las PRT al BPC fue menor (Figura 5). La mayor contribución de las PRT al BPC fue 65,7% en la estación T5 del SEP, mientras que la menor fue de 26,9% en la estación marina 2B. Los CHO presentaron contribuciones al BPC similares a las de los LIP en la mayoría de las estaciones (Figura 5). La menor contribución de CHO fue en la estación T3 con 12,6% y la máxima en la 2A con 34,2%. Por otro lado, los LIP fueron dominantes en la estación 2B y C4, ambas estaciones marinas, donde contribuyeron al BPC 52,3% y 46,9%, respectivamente (Figura 5).

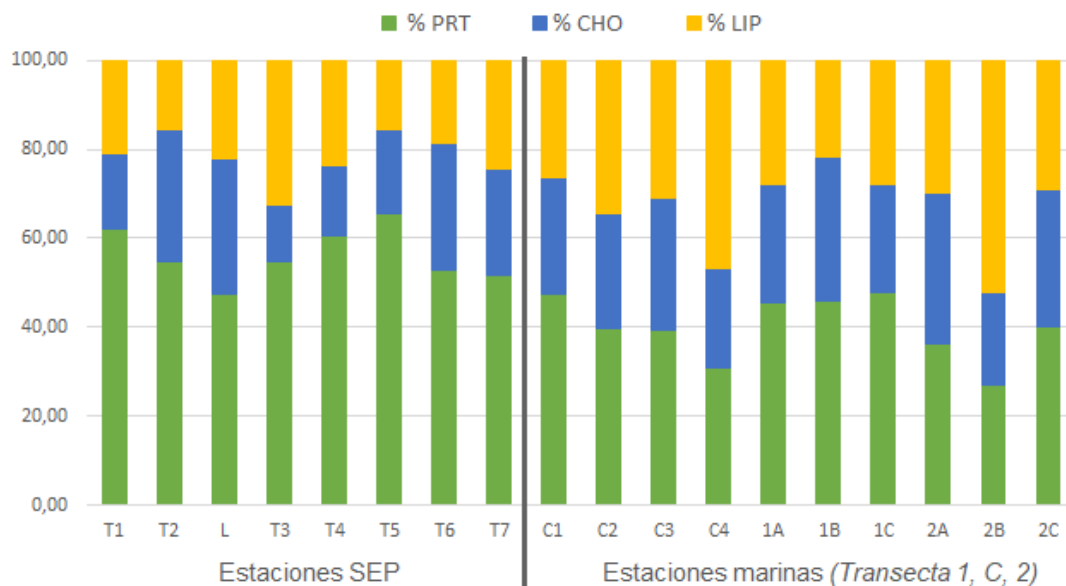


Figura 5. Contribución relativa de los biopolímeros al BPC total en las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y en las estaciones marinas.

5.3. Aminoácidos en la MOP en suspensión

La concentración total de aminoácidos (TAAs) varió de 0,33 hasta 7,82 μM en la estación T3 y T2 del SEP, respectivamente (Figura 6). En las estaciones marinas los AAs presentaron concentraciones totales que variaron entre 0,27 μM en la estación C2 y 1,24 μM en la estación 2B (Figura 6). Las estaciones marinas presentaron concentraciones de AAs significativamente mayores a las estaciones del SEP ($t = -3,676$; $p = 0,003$).

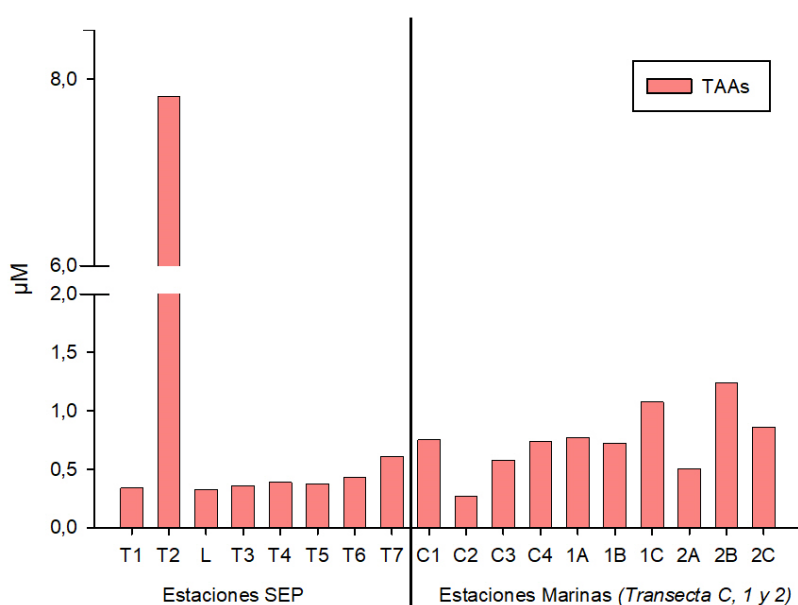


Figura 6. Concentración total de aminoácidos (TAAs) obtenidos en las estaciones de muestreo

SEP y Marinas (Transecta C, 1 y2).

En las estaciones del SEP, la abundancia relativa (% molar) de cada aminoácido al total de AAs de la MOP en suspensión, varió entre 2,2 % para Phe y 15,4 % para Gly, mientras que en las estaciones marinas variaron entre 3,05 % para Phe y 18,8 % para Gly (Tabla 3).

Los AAs dominantes en las estaciones del SEP fueron Gly, Ala y Glu en ese orden, con % molares entre 15,43 y 10,28, seguidos por Asp, Leu, Val, Ser, Arg, Lys, Thr, Ile, Phe (Tabla 3). En las estaciones marinas los AAs dominantes en orden decreciente fueron Gly, Glu y Ala con % molares entre 18,85 y 8,21. A estos AAs le siguieron en abundancia Ser, Asp, Leu, Arg, Lys, Val, Thr, Ile, Phe (Tabla 3). Los AAs menos abundantes, tanto en las estaciones del SEP como en las marinas, fueron Tyr, GABA y Gln (Tabla 3). La composición porcentual (% moles) de NEAAs y EAAs respecto a TAAs estuvieron en un rango entre 61,85 – 70,16% y 30,84 – 40,40% respectivamente (Tabla 3).

La proporción de NEAAs fue superior a la de EAAs ($t = -32,834$; $p = <0,001$), siendo que los NEAAs presentaron % molares significativamente mayores en las estaciones marinas respecto a las del SEP ($t = -3,719$; $p = 0,002$). En contraste, los EAAs presentaron % molares significativamente mayores en las estaciones del sistema de escorrentía proglacial ($t = 3,942$; $p = 0,001$).

Tabla 3. Abundancia relativa de cada aminoácido (% molar) al total de AAs, EAAs (aminoácidos esenciales) y NEAAs (aminoácidos no esenciales) en las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y en las estaciones marinas.

	<i>Estación</i>	<i>Asp</i>	<i>Glu</i>	<i>Ser</i>	<i>Gln</i>	<i>Tyr</i>	<i>Gly</i>	<i>Arg</i>	<i>Ala</i>	<i>GABA</i>
<i>Estaciones SEP (sistema de escorrentía proglacial)</i>	T1	8,68	11,40	7,45	0,03	2,22	14,24	8,70	10,65	0,12
	T2	10,88	10,31	7,44	0,09	0,45	14,57	7,15	12,58	0,23
	L	9,77	10,79	7,09	0,05	1,89	13,96	7,10	11,64	0,21
	T3	10,58	10,68	7,35	0,05	2,07	13,72	6,86	11,89	0,18
	T4	10,58	10,56	7,24	0,05	2,07	13,60	6,78	11,66	0,24
	T5	9,27	10,28	7,22	0,08	1,99	14,28	7,07	11,44	0,24
	T6	10,27	11,04	7,30	0,04	2,08	13,42	6,80	11,45	0,17
<i>Estaciones marinas (Transecta C, 1 y 2)</i>	T7	9,24	11,46	8,28	0,03	2,24	15,43	6,87	10,26	0,13
	C1	8,84	11,93	8,83	0,00	0,93	16,40	6,80	10,55	0,07
	C2	9,01	12,56	9,27	0,03	1,31	17,39	6,85	9,83	0,12
	C3	9,29	14,34	10,24	0,00	2,04	18,42	6,63	9,11	0,10
	C4	9,03	12,54	9,92	0,00	1,74	18,49	6,51	9,01	0,07
	1A	8,61	12,21	8,30	0,00	1,13	16,80	6,58	9,37	0,07
	1B	9,12	12,11	8,11	0,00	1,06	16,13	6,65	9,94	0,08
	1C	8,19	16,70	8,19	0,00	1,89	15,68	6,56	9,63	0,14
	2A	8,95	14,68	7,32	0,00	1,26	14,22	7,38	11,04	0,12
	2B	8,90	13,77	10,27	0,00	2,42	18,85	6,39	8,21	0,05
	2C	9,03	14,49	9,86	0,00	2,19	18,29	6,35	8,88	0,07
	<i>Estación</i>	<i>Val</i>	<i>Phe</i>	<i>Lys</i>	<i>Ile</i>	<i>Leu</i>	<i>Thr</i>	<i>EAAs</i>	<i>NEAAs</i>	
<i>Estaciones SEP (sistema de escorrentía proglacial)</i>	T1	10,65	3,74	7,05	4,49	9,37	5,10	40,40	63,49	
	T2	8,42	3,21	5,76	4,45	7,60	6,86	36,30	63,70	
	L	7,73	3,50	7,14	4,61	8,22	6,32	37,51	62,50	
	T3	8,16	3,47	5,16	4,77	8,39	6,65	36,61	63,38	
	T4	7,98	3,43	6,36	4,63	8,01	6,81	37,21	62,78	
	T5	7,34	3,67	7,76	4,38	8,60	6,39	38,14	61,86	
	T6	7,93	3,58	6,13	4,90	8,49	6,42	37,44	62,55	
<i>Estaciones marinas (Transecta C, 1 y 2)</i>	T7	7,01	3,53	6,54	4,62	8,66	5,69	36,06	63,94	
	C1	6,26	3,46	6,78	4,31	8,84	6,02	35,66	64,34	
	C2	6,26	3,52	5,53	4,40	8,93	4,99	33,64	66,37	
	C3	5,64	3,04	3,81	4,05	7,79	5,51	29,84	70,16	
	C4	5,81	3,34	5,51	4,35	8,75	4,94	32,69	67,31	
	1A	5,78	3,74	8,95	4,35	9,05	5,04	36,91	63,09	
	1B	6,39	3,38	8,26	4,32	8,68	5,78	36,81	63,19	
	1C	5,79	3,20	6,71	4,18	8,22	4,91	33,02	66,98	
	2A	6,06	3,19	7,25	3,98	8,16	6,39	35,02	64,97	
	2B	5,56	3,05	5,62	4,06	8,02	4,83	31,15	68,86	
	2C	5,45	3,14	5,25	3,94	8,06	4,99	30,84	69,16	

Lista de abreviaturas de AAs: ácido aspártico (Asp), ácido glutámico (Glu), serina (Ser), glutamina (Gln), tirosina (Tyr), glicina (Gly), arginina (Arg), alanina (Ala), treonina (Thr), valina (Val), fenilalanina (Phe), isoleucina (Ile), leucina (Leu), lisina (Lys), ácido aminobutírico (GABA).

La razón entre los isómeros D y L (D AAs/L AAs) presentó valores < 1 en todas las estaciones (Tabla 4). El índice de degradación (DI) varió entre -0,12 y 0,78, correspondiendo el menor valor a la estación T2 y el mayor a la estación T1 (Tabla 4). La razón Ser + Thr + Gly / Asp en las estaciones del SEP, varió entre 2,61 en la estación T4 y 3,18 en la estación T7 (Tabla 4). La suma de Ser + Thr + Gly varió de 26,7% en la estación T1 hasta 29,4% en la estación T7 (Tabla 3). En las estaciones marinas la razón Ser + Thr + Gly / Asp varió entre 3,12 en la estación 2A y 3,82 en la 2B. Esta razón presentó valores significativamente mayores en las estaciones marinas respecto a las estaciones del SEP ($t = -6,735$; $p = < 0,001$). La razón Asp / Glu en las estaciones del SEP varió entre 0,81 en la estación T7

y 1,05 (en la T2 (Tabla 4). En las estaciones marinas, esta razón presentó valores entre 0,49 en la estación 2A y 0,74 en la estación C1 en estaciones marinas (Tabla 4). La razón Asp / Glu presentó valores significativamente mayores en las estaciones del SEP en relación a los presentados en las estaciones marinas ($t = 5,923$; $p = <0,001$).

Tabla 4. Índice de degradación (ID), razón D AAs/L AAs, y relación Ser + Thr + Gly / Asp; Asp / Glu; Ser + Thr + Gly. TD AAs = total D aminoácidos, TL AAs = total L aminoácidos en las estaciones del SEP (sistema de escorrentía proglacial) y en las estaciones marinas.

	<i>Estación</i>	<i>DI</i>	<i>TD AAs/TL AAs</i>	<i>Ser + Thr + Gly</i>	<i>Ser + Thr + Gly / Asp</i>	<i>Asp / Glu</i>
<i>Estaciones SEP (sistema de escorrentía proglacial)</i>	T1	0,78	0,01	0,09	3,09	0,76
	T2	-0,12	0,04	2,26	2,66	1,05
	L	0,44	0,03	0,09	2,80	0,91
	T3	0,43	0,03	0,10	2,62	0,99
	T4	0,35	0,03	0,11	2,61	1,00
	T5	0,48	0,03	0,10	3,01	0,90
	T6	0,57	0,02	0,12	2,64	0,93
	T7	0,62	0,02	0,18	3,18	0,81
<i>Estaciones marinas (Transecta C, 1 y 2)</i>	C1	0,33	0,02	0,23	3,54	0,74
	C2	0,50	0,02	0,08	3,51	0,72
	C3	0,26	0,02	0,20	3,68	0,65
	C4	0,48	0,01	0,24	3,69	0,72
	1A	0,61	0,02	0,23	3,50	0,71
	1B	0,38	0,03	0,22	3,29	0,75
	1C	0,69	0,04	0,31	3,51	0,49
	2A	0,30	0,01	0,14	3,12	0,61
	2B	0,44	0,02	0,42	3,82	0,65
	2C	0,42	0,02	0,28	3,67	0,62

La estación T2 fue la que presentó el menor valor de ID (-0,12) para la MOP en suspensión, mientras que la T1 presentó el mayor valor de ID (0,78). Las demás estaciones presentaron valores intermedios entre 0,26 y 0,69 (Tabla 4 y Figura 7). Algunos AAs presentaron patrones de % molar o abundancia relativa en relación al ID distintos en las estaciones del SEP respecto a las estaciones marinas. Gly, Glu y Ser presentaron un % molar mayor en las estaciones marinas respecto a las del SEP. En contraste, Ala, Ile, Val, Thr y Asp presentaron el patrón contrario con % molares mayores en las estaciones del SEP (Tabla 4 y Figura 7). Además, la estación T1 fue la que presentó el mayor % molar de Arg, mientras que en el resto de las estaciones los valores fueron $< 7,5$ (Figura 7).

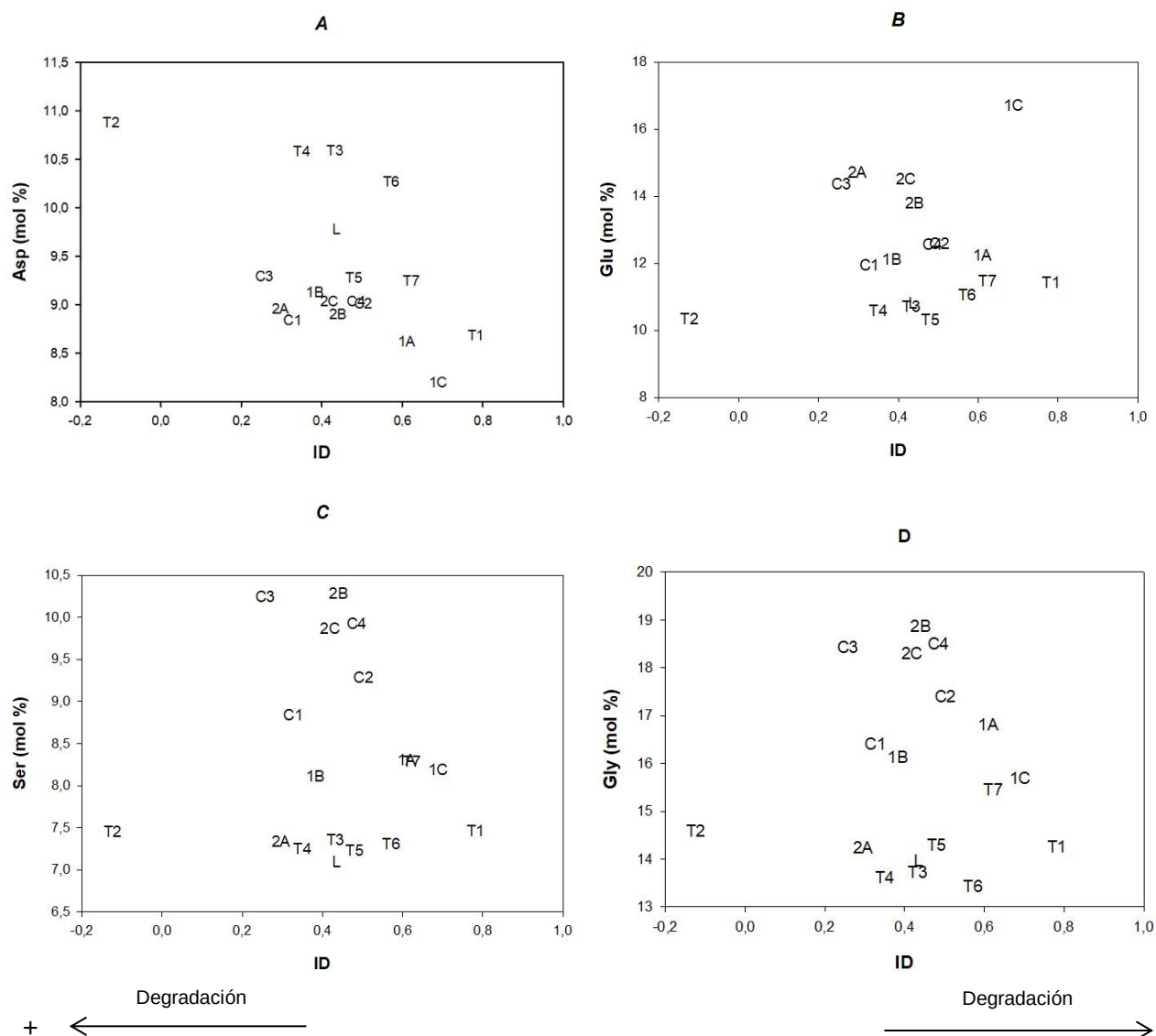


Figura 7. Abundancia relativa (% molar) de AAs dominantes en relación al índice de degradación (ID) para las estaciones de muestreo. (A) ácido aspártico, (B) ácido glutámico, (C) serina, (D) glicina, (E) alanina, (F) leucina, (G) arginina, (H) isoleucina, (I) valina, (J) treonina, (K) valina, (L) lisina, (M) fenilalanina. Estaciones del sistema de escorrentía proglacial (T1, T2, L, T3, T4, T5, T6, T7) y estaciones marinas, transecta C (C1, C2, C3, C4), transecta 1 (1A, 1B, 1C) y transecta 2 (2A, 2B, 2C).

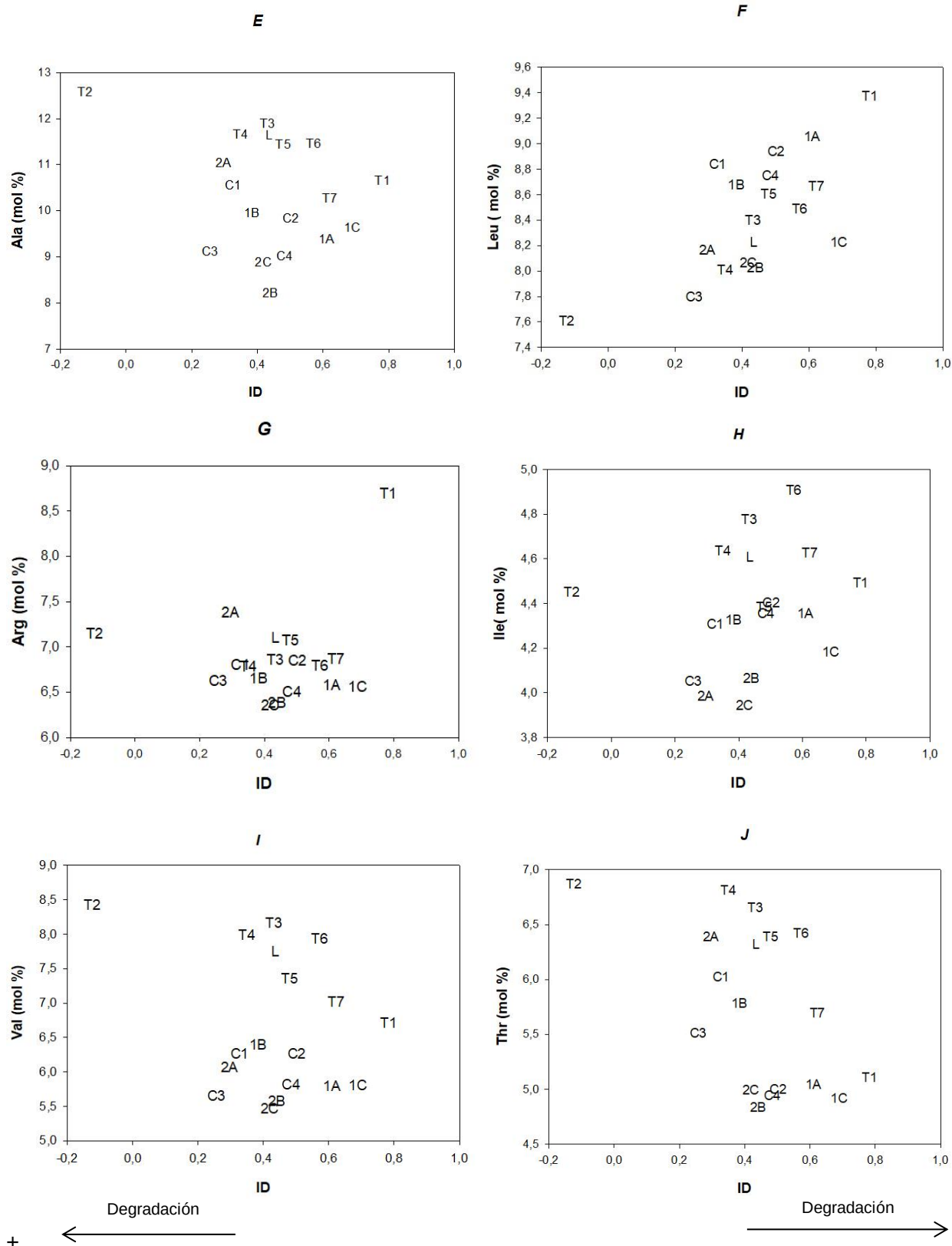


Figura 7 (Continuación). Abundancia relativa (% molar) de AAs dominantes en relación al índice de degradación (ID) para las estaciones de muestreo. (A) ácido aspártico, (B) ácido glutámico, (C) serina, (D) glicina, (E) alanina, (F) leucina, (G) arginina, (H) isoleucina, (I) valina, (J) treonina, (K) valina, (L) lisina, (M) fenilalanina. Estaciones del sistema de escorrentía proglacial (T1, T2, L, T3, T4, T5, T6, T7) y estaciones marinas, transecta C (C1, C2, C3, C4), transecta 1 (1A, 1B, 1C) y transecta 2 (2A, 2B, 2C).

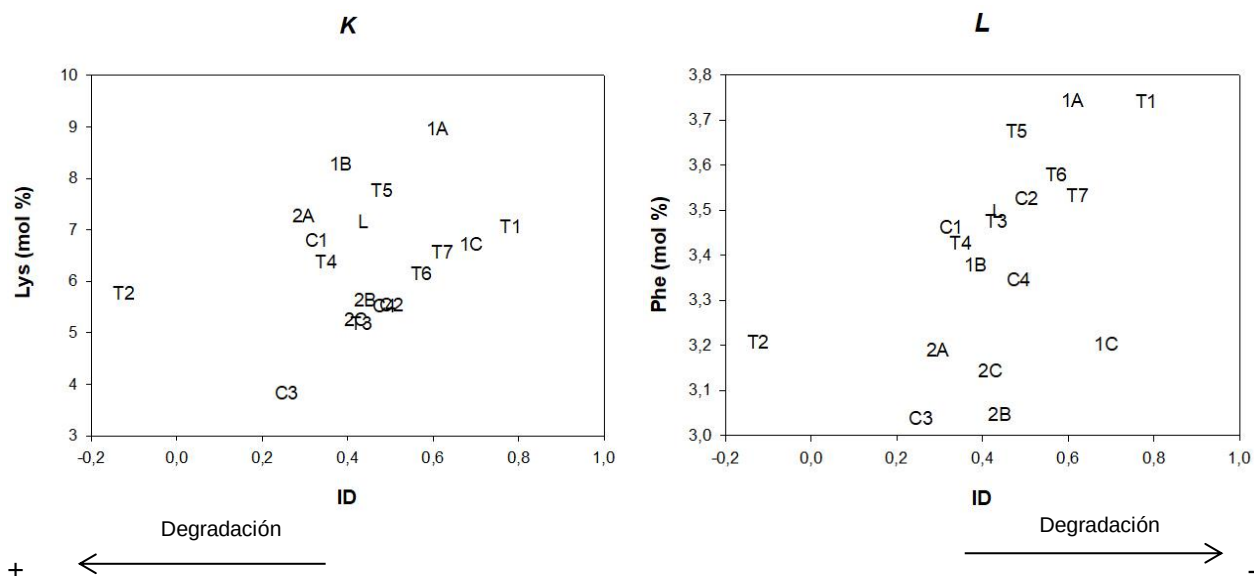


Figura 7 (Continuación). Abundancia relativa (% molar) de AAs dominantes en relación al índice de degradación (ID) para las estaciones de muestreo. (A) ácido aspártico, (B) ácido glutámico, (C) serina, (D) glicina, (E) alanina, (F) leucina, (G) arginina, (H) isoleucina, (I) valina, (J) treonina, (K) valina, (L) lisina, (M) fenilalanina. Estaciones del sistema de escorrentía proglacial (T1, T2, L, T3, T4, T5, T6, T7) y estaciones marinas, transecta C (C1, C2, C3, C4), transecta 1 (1A, 1B, 1C) y transecta 2 (2A, 2B, 2C).

5.4. Análisis multivariados

Según el análisis de correlación de Pearson la temperatura mostró una correlación positiva con la concentración de Clorofila-a y PRT. En contraste, la temperatura presentó una correlación negativa con el pH, la conductividad y el material particulado en suspensión (SPM) (Tabla 5). Por otra parte, el pH presentó una correlación positiva con la conductividad, el SPM y la concentración de CHO. La conductividad correlacionó positivamente con el SPM, y también, con la concentración de LIP y CHO, pero tuvo una correlación negativa con la Clorofila-a (Tabla 5). Además, el SPM y el carbono biopolimérico (BCP) presentaron ambos una correlación positiva con las concentraciones de CHO y LIP. Por último, los LIP presentaron correlación positiva con el valor calórico (VC) del material particulado en suspensión (Tabla 5).

Tabla 5. Matriz de correlación obtenida mediante el test de correlación de Pearson para indicadores bioquímicos y moleculares, como para las variables fisicoquímicas del agua. Clo-a = Clorofila-a, Feo= feopigmentos, T = temperatura, pH, PRT = proteínas, CHO = carbohidratos, LIP = lípidos, SPM = seston o material particulado en suspensión. EAAs = aminoácidos esenciales, NEAAs = aminoácidos no esenciales, TAAs = aminoácidos totales. Por encima de línea divisoria encontramos a los valores de p, por debajo encontramos los valores de correlación (color rojo=correlación negativa, color verde=correlación positiva).

	<i>T</i> (°C)	<i>pH</i>	<i>Cond</i>	<i>SPM</i> (mg L ⁻¹)	<i>Clo-a</i> (ug L ⁻¹)	<i>Phaeo</i> (ug L ⁻¹)	<i>PRT</i>	<i>CHO</i>	<i>LIP</i>	<i>BPC</i> (μgC L ⁻¹)	<i>VC</i> (Kcal g POM ⁻¹)
<i>T</i> (°C)		< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,38	< 0,05	0,16	0,21	0,83	0,23
<i>pH</i>	-0,679		< 0,05	< 0,05	0,10	0,42	0,09	< 0,05	0,08	0,23	0,25
<i>Cond</i>	-0,770	0,888		< 0,05	< 0,05	0,69	0,11	< 0,05	0,03	0,12	0,11
<i>SPM</i> (mg L ⁻¹)	-0,689	0,900	0,981		0,08	0,68	0,19	< 0,05	< 0,05	0,05	0,08
<i>Clo-a</i> (ug L ⁻¹)	0,740	-0,414	-0,525	-0,437		0,307	0,10	0,26	0,57	0,99	0,72
<i>Phaeo</i> (ug L ⁻¹)	0,229	-0,208	-0,106	-0,108	0,263		0,27	0,80	0,46	0,99	0,28
<i>PRT</i>	0,618	-0,430	-0,407	-0,331	0,415	0,282		0,70	0,50	0,15	0,12
<i>CHO</i>	-0,356	0,607	0,577	0,602	-0,289	0,065	0,101		0,15	< 0,05	0,77
<i>LIP</i>	-0,321	0,434	0,531	0,596	-0,149	-0,191	-0,177	0,365		< 0,05	< 0,05
<i>BPC</i>	-0,056	0,308	0,388	0,484	0,002	0,003	0,369	0,617	0,815		< 0,05
<i>VC</i>	-0,310	0,293	0,404	0,442	-0,096	-0,277	-0,395	-0,077	0,881	0,493	

Los resultados del Análisis de Agrupamiento Jerárquico (*Hierarchical Agglomerative Clustering*) muestran que las estaciones del SEP (color amarillo) y las estaciones marinas (color azul) corresponden a dos grupos claramente diferentes respecto a sus características fisicoquímicas y a la composición bioquímica del MOP (Figura 8). A su vez, el grupo de estaciones del sistema de escorrentía (SEP) está conformado por dos subgrupos, uno corresponde a las estaciones T1, L y T6 y el otro a las estaciones T5, T3, T7, T4 (Figura 8). El grupo de estaciones marinas también está integrado por dos subgrupos, uno corresponde a las estaciones 1A, C2, C3, 1B, C1, 1C y el otro a las estaciones 2A, C4, 2B, 2C (Figura 8).

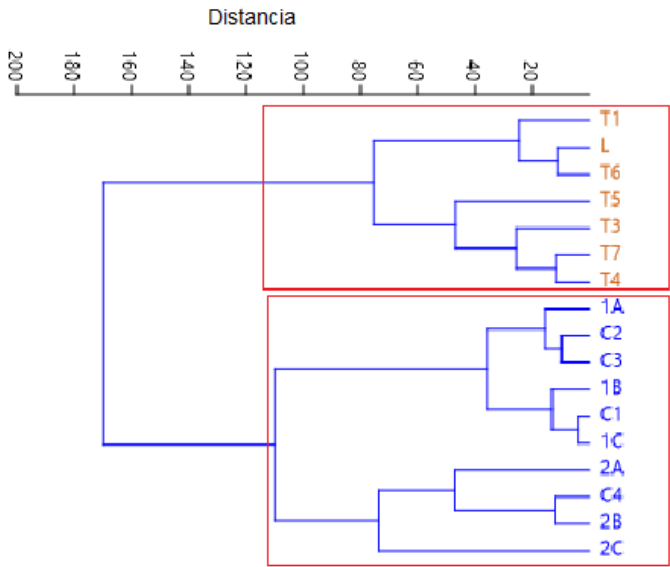


Figura 8. Dendrograma para el Análisis de Agrupamiento Jerárquico de las estaciones en base a la matriz de distancia euclidiana construida con las variables fisicoquímicas y bioquímicas del MOP. Grupo de estaciones del SEP (color amarillo) y grupo de estaciones marinas (color azul).

Los resultados del ANOSIM ($R = 0,46$ y $p = 0,0002$) corroboran la existencia de diferencias significativas en las características fisicoquímicas y bioquímicas del MOP entre las estaciones del SEP y las estaciones marinas (Figura 9). El diagrama Box plot para el rango de distancia entre los grupos y para cada uno de los grupos considerados indica lo mismo, y además que las estaciones del SEP (Grupo 1) son más heterogéneas en sus características que las estaciones marinas (Grupo 2) (Figura 9).

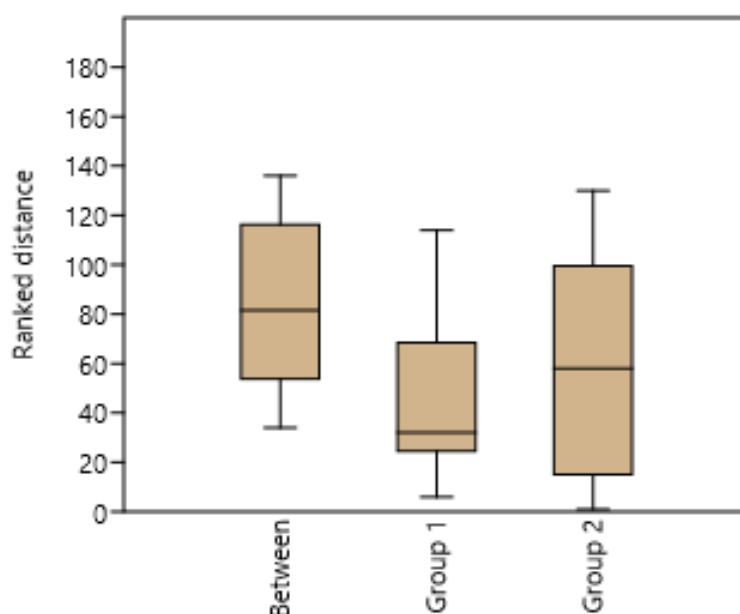


Figura 9. Box plot obtenido con el análisis ANOSIM para el rango de distancia entre los grupos y para cada uno de los grupos considerados (estaciones del SEP y estaciones marinas). Grupo 1: estaciones del SEP; Grupo 2: estaciones marinas.

Los resultados del SIMPER mostraron que las variables que contribuyeron en mayor proporción a las diferencias entre los dos grupos de estaciones fueron en orden decreciente, la salinidad (23,06%), LIP (16,24 %), PRT (15,1 %), BPC (14,67 %), SPM (11,61 %) y CHO (10,95 %) (Tabla 7). El grupo de estaciones marinas presentó valores medios mayores de salinidad, concentraciones medias mayores de LIP, BPC, SPM y CHO cuando comparadas con las estaciones del SEP (Tabla 7). El resto de las variables mostró una contribución por debajo del 2,78 % para las diferencias entre los dos grupos de estaciones, o sea presentaron valores medios similares en ambos grupos. Por otra parte, las PRT y los EAAs presentaron una concentración media mayor en el grupo de estaciones del SEP respecto a las del grupo de las estaciones marinas, contrariamente a lo obtenido para los NEAAs (Tabla 7).

Tabla 7. Contribución de cada variable a las diferencias existentes entre los grupos de estaciones mediante el análisis SIMPER. Grupo 1: estaciones del SEP; Grupo 2: estaciones marinas.

variable	Av. dissim	Contrib. %	Cumulative %	Mean 1	Mean 2
Sal	4,386	23,06	23,06	0,0463	34,1
LIP	3,089	16,24	39,3	32,1	54,3
PRT	2,872	15,1	54,39	80,7	65
BPC	2,791	14,67	69,06	75,4	90,5
SPM	2,208	11,61	80,67	7,15	24,3
CHO	2,083	10,95	91,62	29,4	44,9
EAAAs	0,5288	2,78	94,4	37,6	33,6
NEAAs	0,4538	2,385	96,79	62,9	66,4
T	0,2326	1,222	98,01	2,89	1,2
pH	0,1239	0,6511	98,66	7,71	8,67
Ser+Thr+Gly/Asp	0,0875	0,4599	99,12	2,85	3,53
cvPOM	0,05433	0,2856	99,41	6,11	6,42
Chl-a	0,04992	0,2624	99,67	0,667	0,365
Asp/Glu	0,02976	0,1565	99,82	0,9	0,666
Phaeo	0,01699	0,0893	99,91	0,419	0,393
Ser+Thr+Gly	0,01637	0,08603	100	0,113	0,235

6. Discusión

6.1. Aporte por escorrentía del Glaciar Collins hacia las aguas marino-costeras

Las estaciones del sistema de escorrentía proglacial (SEP) presentaron características fisicoquímicas diferentes respecto a las estaciones marinas ubicadas en la Bahía Collins, como es esperable al tratarse de ambientes distintos. La mayor temperatura del agua en las estaciones del SEP se debe a que estos sistemas proglaciales son poco profundos y ocurre el calentamiento del agua por radiación solar (Tian et al., 2015). La menor temperatura, conductividad y concentración de material en suspensión (SPM) en la estación T1 del SEP puede deberse a que esta estación se encuentra al pie del Glaciar Collins. Concentraciones de solutos extremadamente bajas han sido registradas en aguas prístinas de deshielo glaciar, que generalmente aumentan aguas abajo del sistema de escorrentía, debido a la disolución de sales, evaporación, crio-concentración y meteorización química (Welch et al., 2010). Los canales de escorrentía glaciar de la IRJ son alimentados por agua de deshielo de los glaciares, del permafrost y de la nieve que se derriten en verano, así como por agua de lluvia. Por lo tanto, estos sistemas se caracterizan por bajas concentraciones de sólidos totales disueltos (Arkadiusz et al., 2014). El agua de deshielo de las estaciones del SEP es agua dulce y tiene un pH cercano a 7. En el presente estudio los valores de pH tendieron a aumentar hacia la desembocadura del arroyo, presentando su máximo en la estación T7. Valores similares de pH han sido reportados para arroyos de deshielo ubicados en Admiralty Bay (Arkadiusz et al., 2014). Si bien los valores de pH, la conductividad y el SPM aumentaron aguas abajo del sistema de escorrentía del SEP, comparativamente, la conductividad y el SPM en este estudio fueron menores a los reportados para arroyos de deshielo glaciar en Admiralty Bay (Arkadiusz et al., 2014). Aumentos de la conductividad y del SPM en la desembocadura de arroyos de deshielo, han

sido atribuidos al efecto de los aerosoles marinos, principalmente durante períodos de tormenta y fuertes vientos en la zona litoral (Toro et al., 2007). Diferencias locales en el lavado de suelos ornitológicos por el agua de deshielo glaciar y el hecho de que los glaciares que rodean la Bahía Collins son muy limpios y aportan poco material terrestre (Ferreyra et al., 2008), podrían explicar los menores valores encontrados en el presente estudio.

En el agua superficial marina de la Bahía Collins la temperatura, salinidad, pH y concentración de SPM fueron homogéneos, sugiriendo un escaso aporte de agua de deshielo por escorrentía glaciar en el momento del muestreo. La salinidad del agua superficial igual a 34 y el pH entorno a 8, característico del agua de mar que es ligeramente básica (Riley & Chester, 1989), corroboran el bajo aporte de agua de deshielo en la Bahía Collins. Los valores de pH en todas las estaciones marinas de este estudio fueron mayores a los registrados para el área en los dos años consecutivos previos (2016 y 2017) (Venturini et al., 2020) corroborando la baja influencia de agua de deshielo. Indicios de una influencia restringida de la escorrentía del Glaciar Collins está dada por la mayor temperatura registrada en la estación C1, localizada próxima a la desembocadura de la cañada de deshielo. Estos sistemas fluviales proglaciales tienen una actividad restringida a unos cortos meses del verano, ocurriendo el período efectivo del Glaciar Collins generalmente entre principios y mediados de enero. En este período, los canales de agua de deshielo están bien formados y su descarga responde positivamente al aumento de la temperatura del aire (Chinarro, 2014). A finales del 2016 hubo un mínimo histórico en la cobertura de hielo de la Antártida asociado a anomalías climáticas y desde entonces se han registrado anomalías térmicas con elevada temperatura del aire (NOAA, 2017). El 2018 fue un año cálido donde se registró un derretimiento continuo del hielo ocasionado por las altas temperaturas registradas en la IRJ (Mojica et al., 2020). Un mayor aporte e influencia del agua de deshielo en las características físico-químicas y bioquímicas de la Bahía Collins ha sido reportado bajo condiciones climáticas cálidas (Venturini et al., 2020), a diferencia de lo observado en este estudio. Esto podría deberse a que el muestreo fue realizado posteriormente al período efectivo del Glaciar Collins o a que las condiciones cálidas predominantes hayan promovido el adelanto del derretimiento y el período efectivo del Glaciar Collins, explicando la menor influencia de descarga de agua de deshielo en el momento del muestreo. Mayores concentraciones de SPM en relación a las registradas en este estudio para la Bahía Collins, han sido reportadas en bahías cercanas como Potter Cove. Las mismas, han sido relacionadas a la intensa descarga de agua de deshielo y sedimentos en el ambiente costero-marino, principalmente en la zona interna de la caleta cercana al frente del Glaciar Fourcade, como consecuencia de su cambio reciente de glaciar de marea a terrestre (Schloss & Ferreyra, 2002; Meredith et al., 2018). Las menores concentraciones de SPM en la Bahía Collins han sido atribuidas a que el sistema de escorrentía glaciar está poco desarrollado y un único canal de deshielo alcanza el mar, y a que los glaciares que rodean la Bahía Collins son muy limpios aportando poco material terrestre (Ferreyra et al., 2008). Asimismo, las menores concentraciones de SPM en Bahía Collins respecto a las reportadas para Potter Cove para el mes de enero, al inicio del verano austral (Neder et al., 2022) pueden deberse al anticipo del período efectivo del Glaciar Collins y la baja descarga de agua de deshielo en el momento del muestreo.

6.2. Fuentes y alteraciones diagenéticas de la MOP en suspensión

En sedimentos polares de agua dulce la vida microbiana es dominante, formando desde biopelículas hasta densas matas microbianas que incluyen cianobacterias filamentosas, bacterias quimiotróficas y microeucariotas (clorofitas y diatomeas) (Horn *et al.*, 2016). Las cianobacterias son dominantes y, a menudo, los principales colonizadores en varios ecosistemas antárticos (Vicente, 2000). Concentraciones de clorofila-a significativamente mayores en las estaciones del SEP que en las marinas, junto con razones Clo-a:Feop >1 en todas las estaciones (excepto T1), indican el predominio de MOP en suspensión lábil derivada de la productividad primaria en el agua de deshielo glaciar, probablemente procedente de la microbiota de agua dulce. Por otro lado, razones Clo-a:Feop <1 en aguas marinas de la Antártida ha sido asociadas a la lisis celular bacteriana o autolítica, pero principalmente, al pastoreo o grazing del zooplancton sobre el fitoplancton (Bianchi *et al.*, 1988; Bianchi *et al.*, 1991; Sañé, 2010). En este estudio, las menores concentraciones de clorofila-a y razones Clo-a:Feop < 1 en la mayoría de las estaciones marinas, indican presencia en la MOP en suspensión, de biomasa fitoplanctónica alterada por la presión de pastoreo por parte del zooplancton (Pusceddu, 2000; Misic *et al.*, 2017). La respuesta del zooplancton y otros componentes planctónicos (bacterioplancton y zooplancton) al bloom de fitoplancton que ocurre al inicio de la primavera-verano austral, impulsado por el deshielo y los aportes de la escorrentía glaciar, es un proceso ampliamente documentado en zonas costeras de la Antártida (Cau *et al.*, 2021), que también se refleja en alteraciones en la composición de la MOP en suspensión (Venturini *et al.*, 2020).

Entre los componentes macromoleculares de la MOP en suspensión, la prevalencia de las PRT sobre los otros dos biopolímeros, tanto en las estaciones del SEP como en las marinas, reafirma el carácter lábil de ese material, dado que las PRT se degradan más rápidamente que los CHO y los LIP (Pusceddu *et al.*, 2000; Bianchi *et al.*, 2002; Bianchi & Canuel, 2011). El predominio de material orgánico rico en PRT es consistente tanto con la colonización microbiana como con la degradación microbiana de las partículas en suspensión (Fabiano & Pusceddu, 1998; Misic *et al.*, 2017; Manna *et al.*, 2020). Las cianobacterias y las algas verdes de la clase Cryptophyceae poseen proporciones de PRT muy altas en porcentaje de peso seco, ya que tienen PRT como parte integral de su pared celular (Finkel *et al.*, 2016). Altas concentraciones de PRT en los canales de deshielo se podrían asociar a las cianobacterias, debido a que tienen una capa de peptidoglicano y pequeñas cadenas peptídicas de aminoácidos en sus paredes celulares, mientras que las criptofitas, poseen una película proteica externa (Brett *et al.*, 1994). Sin embargo, la dominancia de microorganismos heterótrofos y fotoheterótrofos (Rhodobacteraceae, Acetobacteraceae, Sphingomonadaceae, entre otros), en lugar de cianobacterias, ha sido reportada en tapetes microbianos de canales de deshielo oligotróficos cercanos al Glaciar Collins (Valdespino-Castillo *et al.*, 2018). Estos microorganismos tendrían como factor clave para vivir en concentraciones muy bajas de nutrientes, una gran capacidad de reciclar materia orgánica, lo cual sugiere que el predominio de PRT en el SEP, podría estar asociado a cianobacterias y criptofitas pero también, a la presencia de MOP en suspensión sujeta a colonización y degradación microbiana. En el ambiente marino las concentraciones de PRT se asocian

principalmente a diatomeas (Bacillariophyceae), de las cuales las PRT pueden representar hasta el 50 % de su biomasa (Young *et al.*, 2015). Es ampliamente conocido que blooms de diatomeas ocurren en el borde del hielo marino y en ambientes costeros antárticos (Garibotti *et al.*, 2003a; Ducklow *et al.*, 2013). No obstante, debido al calentamiento sufrido por la POA en los últimos 40 años, varios trabajos han reportado el remplazo de diatomeas microplanctónicas ($\geq 20 \mu\text{m}$) por nanoflagelados ($< 20 \mu\text{m}$) (Moline *et al.*, 2004; Mendes *et al.*, 2013; Schloss *et al.*, 2014; Mascioni *et al.*, 2019). Recientemente, ha sido verificada la dominancia de las diatomeas dentro de la fracción de mayor tamaño del fitoplancton presente durante el verano austral en la Bahía Fildes, próxima a la Bahía Collins (Trefault *et al.*, 2021). Asimismo, altas concentraciones de ácidos grasos abundantes en diatomeas y razones entre compuestos específicos que indican la presencia de diatomeas en la MOP en suspensión han sido reportados previamente en aguas superficiales de la Bahía Collins (Venturini *et al.*, 2020). Por lo tanto, altas concentraciones de PRT en las estaciones marinas se podrían asociar a este componente del fitoplancton, siendo el componente más importante de la MOP marina en las aguas superficiales (Riley, 1971; Kharbush *et al.*, 2020).

Concentraciones de CHO y LIP significativamente mayores en las estaciones marinas respecto a las del SEP indican una composición distinta de la MOP en suspensión en el agua de mar respecto al agua de deshielo glaciar y que probablemente derivan de fuentes distintas. Los CHO indican la presencia de organismos autótrofos, ya que dichos biopolímeros son producidos durante la fotosíntesis, constituyendo del 20 al 40% de la biomasa celular del fitoplancton (Parsons *et al.*, 1984; Bianchi & Canuel, 2011), formando parte de tejidos estructurales, como la pared celular de las cianobacterias y de reserva de las plantas terrestres y acuáticas (Finkle *et al.*, 2016). En contraste con el SEP, el ambiente marino presentó mayores concentraciones de CHO, los cuales generalmente representan del 40 al 95% de las sustancias extracelulares exopoliméricas (EPS) en biopelículas autótrofas marinas (Jo *et al.*, 2021; Nagar *et al.*, 2021) y en estudios anteriores han sido asociadas a la presencia de fitodetritos poco degradados (Danovaro *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2016).

Entre las microalgas fitoplanctónicas con un contenido de LIP más alto como porcentaje de peso seco (18,6–21,3 %) están en particular las de las clases Bacillariophyceae, Haptophyceae y Ochrophyceae, que producen reservas significativas de LIP (Finkel *et al.*, 2016). La formación de esporas y la acumulación de LIP tiene un papel importante en las estrategias de supervivencia de diatomeas céntricas y pennadas de regiones polares (Fahl & Kattner, 1993). Los blooms de diatomeas generan una respuesta de herbivoría por parte del zooplancton, y altas concentraciones de LIP han sido asociadas con dicha respuesta y la actividad de pastoreo del zooplancton sobre el fitoplancton en el ambiente marino antártico, debido a que los LIP representan una fracción sustancial de los gránulos fecales del zooplancton (Accornero *et al.*, 2003; Pane *et al.*, 2004). Una alta concentración de LIP ha sido asociada también al flujo de partículas debajo del hielo marino de la Antártida, como resultado del consumo activo por parte del zooplancton de la MOP en lábil liberada por el derretimiento del hielo marino (Cau *et al.*, 2021).

La razón PRT:CHO nos da información acerca del grado de degradación del material orgánico en estudio, donde los CHO comparativamente a las PRT tienen menor labilidad, ya que su degradación es costosa energéticamente, por presentar estructuras más complejas (Pusceddu *et al.*, 2000; Misic *et al.*, 2017; Cau *et al.*, 2021). Esta razón presentó en todas las estaciones del SEP valores > 1 y significativamente mayores a las estaciones marinas, indicando la presencia de MOP en suspensión altamente lábil y fresca, con bajo grado de degradación. Sin embargo, la acumulación de PRT se ha asociado también al enriquecimiento proteico de detritos por acción bacteriana, y a la tendencia de las PRT a combinarse con compuestos refractarios a medida que la degradación transcurre (Covazzi-Harriague *et al.*, 2007). Esto, junto con el predominio de microorganismos heterótrofos y fotoheterótrofos, con especial capacidad de reciclar la materia orgánica, podría explicar los mayores valores de la razón PRT:CHO en las estaciones del SEP. Igualmente, en las estaciones marinas razones PRT:CHO > 1 , evidencian la ocurrencia de MOP en suspensión lábil y poco degradada en las aguas superficiales de la Bahía Collins. Razones similares a las obtenidas en este estudio han sido reportadas en otras zonas costeras de la Antártida, tanto para la MOP en suspensión como para la MOP sedimentaria y han sido asociadas a floraciones fitoplanctónicas y a la exportación de compuestos orgánicos recién producidos o frescos, desde la columna de agua hacia los sedimentos marinos (Pusceddu *et al.*, 2000; Isla *et al.*, 2006; Baldi *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2016).

La razón LIP:CHO proporciona información del valor energético del material orgánico en estudio. Razones LIP:CHO < 1 sugieren la presencia de materia orgánica de bajo valor energético, mientras que razones LIP:CHO > 1 sugieren la presencia de materia orgánica con elevado valor energético (Kim *et al.*, 2015). Los valores de estas razones son importantes porque indican el valor nutricional de la MOP en suspensión para el zooplancton y otros consumidores, ya que los lípidos son las biomoléculas con mayor valor calórico y por lo tanto una fuente de energía crítica (Wainman & Lean, 1992; Kim *et al.*, 2015). El SEP presentó valores cercanos a 1 para esta razón, debido a que las concentraciones de LIP y CHO fueron similares. Esto indica un bajo valor energético para la MOP en suspensión del SEP, relativamente a la MOP en suspensión en las estaciones marinas, cuya mayoría presentó razones LIP:CHO > 1 debido a la alta contribución de LIP.

La descomposición por las bajas temperaturas, y el crecimiento de musgos en el ambiente terrestre de la Antártida marítima, conduce a la acumulación de grandes cantidades de MO en el suelo, incluidas reservas de proteínas (Royles & Griffiths, 2015). Hill *et al.*, 2011 observó que los péptidos D-aminoácidos sufren una descomposición relativamente lenta en el suelo antártico debajo del musgo. Cuando las tasas de descomposición de proteínas son bajas, muchos aminoácidos experimentan una lenta racemización abiótica, lo que puede conducir a concentraciones de D-aminoácidos en la materia orgánica del suelo (Hill *et al.*, 2011) y por lo tanto una acumulación de proteínas en los suelos Antárticos. Las proteínas son más estables y resistentes a la degradación que los aminoácidos. Debido a esto, las proteínas pueden persistir en el suelo durante períodos de tiempo más largos que los aminoácidos, lo que lleva a una mayor acumulación de proteínas y a una mayor descomposición de la MOP presente. En consecuencia, es probable que los aumentos

impulsados por la temperatura en la tasa de descomposición de la materia orgánica del suelo antiguo conduzcan a una mayor disponibilidad de aminoácidos libres en los suelos de la Antártida marítima (Hill *et al.*, 2011), y que terminen durante el verano austral por arrastre de las cañadas de deshielo en el ambiente marino costero. Esto evento podría explicar la mayor concentración de PRT en el SEP y menor concentración de AAs, opuestamente a lo que sucede en el ambiente marino.

Por otro lado, la menor concentración de PRT en el medio marino podría estar relacionada con la degradación rápida de las proteínas en aminoácidos simples por microorganismos marinos. Las bacterias producen aminoácidos no proteicos (ej. α -aminoadipic acid, γ -methylleucine, 1-methylhistidine, y d-hydroxylysine) como subproducto durante la degradación de los aminoácidos proteicos y el ADN. Esto conduce al enriquecimiento de aminoácidos no proteicos (Keil *et al.* 2000), lo que lleva a una menor concentración de proteínas disponibles en el agua marina.

La mayor concentración de AAs totales en las estaciones marinas respecto a las del SEP podría reflejar orígenes y fuentes diferentes de la MOP en suspensión en ambos ambientes, dado que los AAs aportan más del 80 % del carbono orgánico total en el plancton autóctono fresco, mientras que la materia orgánica alóctona procedente de la escorrentía continental y la deposición atmosférica tiene contenidos más bajos de AAs (Degens & Ittekkot, 1985).

Variaciones en la composición relativa de ciertos AAs son indicativas del grado de degradación de la MOP en suspensión. Los AAs dominantes en muestras de plancton fresco son Glu, Gly, Ala y Asp, mientras que en partículas que se hunden y están expuestas a la degradación, así como en sedimentos marinos, el orden de AAs dominantes es Gly, Asp, Glu y Ala (Gaye *et al.*, 2022). Asimismo, un porcentaje mayor de Gly y Ala ha sido reportado para la MOP en suspensión con un estado de degradación más avanzado (Sheridan *et al.*, 2002; Fernandes, 2011). En el SEP la composición de la MOP estuvo dominada por Gly, Ala y Glu, mientras que en las estaciones marinas los AAs Gly, Glu y Ala fueron los dominantes. La glicina (Gly) es un AA que está enriquecido en las matrices estructurales de las células de diatomeas y bacterias (Hecky *et al.*, 1973), acumulándose durante la descomposición, ya que dicha asociación con la pared celular lo protege de la degradación (Dauwe & Middelburg, 1998). A su vez, este AA posee un valor alimenticio comparativamente menor para los micro y macro consumidores debido a la corta longitud de su cadena y porque puede sintetizarse a partir de muchos otros aminoácidos en el metabolismo heterótrofo (Dauwe & Middelburg, 1998). La alanina (Ala) es un aminoácido que puede producirse por descarboxilación microbiana del ácido aspártico (Asp) en condiciones aeróbicas y anaeróbicas (Nguyen & Harvey, 1997), donde el enantiómero D es un constituyente común del peptidoglicano bacteriano (Hill *et al.*, 2019). El ácido glutámico (Glu) es un componente importante de las proteínas intracelulares y la disminución de su % molar puede indicar la eliminación de material citoplásmico lábil durante la lisis celular, respecto a otros AAs asociados a estructuras de la pared celular más refractarias (Unger *et al.*, 2013). El enriquecimiento de Gly en el medio marino se ha atribuido a la presencia de material fitoplanctónico detrítico (Jo *et al.*, 2021), y también, a su preservación selectiva durante la degradación, en las paredes celulares de las diatomeas (Ingalls *et al.*, 2003; Unger *et al.*, 2013).

Además, el Glu se encuentra en bajas concentraciones en el material terrestre derivado de plantas vasculares, pero está presente en concentraciones elevadas en la MOP en suspensión marina y estuarina fresca (Cowie & Hedges, 1992; Unger *et al.*, 2013). Por lo tanto, el predominio de Gly en la composición de la MOP en suspensión en ambos ambientes estaría asociado a su preservación selectiva durante la degradación y/o su síntesis por el metabolismo heterotrófico. La mayor concentración de ácido glutámico (Glu) en las estaciones marinas respecto a las del SEP sugiere que la MOP en suspensión derivada del fitoplancton marino está poco degradada, y a su vez, la mayor concentración de Ala en la MOP en suspensión del SEP indica mayor degradación.

El ID se ha interpretado como indicativo de la acumulación de AAs durante la degradación si presenta valores negativos, mientras que los coeficientes positivos sugieren consumo de aminoácidos. Así, el índice de degradación basado en aminoácidos permite cuantificar el estado de degradación de la materia orgánica independientemente de su fuente (Dauwe *et al.*, 1999). En sedimentos costeros y de márgenes oceánicos, el ID de la materia orgánica particulada varía de -0.3 a +1 (Sañé *et al.*, 2020), con valores más altos para el material preservado que para el material degradado (Dauwe & Middelburg, 1998; Dauwe *et al.*, 1999). Los valores de ID obtenidos en este trabajo fueron intermedios (entre 0,26-0,78) y positivos (excepto para T2) indicando un estado de degradación de la MOP en suspensión bajo en ambos ambientes (estaciones del SEP y marinas), aunque mayor al reportado para años anteriores (Venturini *et al.*, 2020).

Hay AAs que tienen una estructura química relativamente estable y son menos susceptibles a la descomposición química que otros AAs (Bianchi, 2011) y/o se encuentran presentes en estructuras de la pared celular difíciles de degradar, permitiendo su conservación durante el hundimiento y degradación (Sañé *et al.*, 2020). Estas moléculas contienen grupos funcionales que son menos propensos a reaccionar con otros compuestos, donde las diferencias en los %molares de AAs puede estar relacionada a la adsorción selectiva de diferentes aminoácidos (por ejemplo, básicos frente a ácidos) (Bianchi, 2011). Por ejemplo, las abundancias relativas bajas para Phe, Tyr, e Ile, pueden asociarse a que dichos AAs se concentran en el plasma celular y tienden a agotarse durante la degradación (Hecky *et al.*, 1973). Por otro lado, La alta abundancia relativa de Gly en nuestra área de estudio, preferentemente ambiente marino, puede depender de su baja susceptibilidad a la degradación (Sañé *et al.*, 2020).

La proporción de EAAs se utiliza para estimar la calidad nutricional de las PRT debido a que se han clasificado tradicionalmente como AAs nutricionalmente esenciales, a aquellos que el cuerpo no puede producir por sí mismo y, por lo tanto, deben obtenerse a través de la dieta. En contraste, los NEAAs son aquellos que se pueden producir a partir de otros compuestos, como carbohidratos y lípidos. Entre los EAAs, Leu y Thr fueron los que presentaron mayor abundancia en las aguas superficiales de la Bahía Collins. La Leu contiene un alto valor nutricional debido a su importancia en la síntesis de proteínas (Fernstrom, 2005), mientras que la Thr se concentra en el exoesqueleto silíceo de las diatomeas, en el silicetema (Reimann *et al.*, 1967). Un elevado % molar de estos EAAs en el ambiente marino es indicativo de materia orgánica fresca que no ha sufrido una diagénesis

apreciable (Keil & Fogel, 2001), lo cual es coherente con los resultados anteriores. La menor abundancia de EAAs en las estaciones marinas puede deberse al pastoreo activo del zooplancton sobre el fitoplancton, ya que dichos AAs no pueden ser sintetizado *de novo* por la mayoría de los organismos heterótrofos y, por lo tanto, sus necesidades nutricionales deben ser satisfechas por la ingestión de las presas (Jo *et al.*, 2021). Además, cambios en la composición de AAs, han sido relacionados a la estructura de la comunidad y a la fase de crecimiento del fitoplancton (Shields *et al.*, 2019), donde la limitación de nutrientes puede afectar la tasa de producción primaria y de proteínas, contribuyendo a la baja en la concentración de aminoácidos esenciales (Wu, 2021).

Según Dittmar (2001) una alta razón D AAs/L AAs de la MOP indica contribuciones de la biomasa bacteriana y/o ciclos bacterianos elevados, ya que la biomasa bacteriana es rica en D-AAAs, en particular D-alanina, mientras que el fitoplancton y otros productores primarios contienen casi exclusivamente enantiómeros L. De esta forma, esta razón puede ser utilizada como índice del estado diagenético de la MOP (Jørgensen *et al.*, 1999; Hill *et al.*, 2019). Los valores de la razón entre isómeros D AAs/L AAs en este trabajo fueron bajos (< 1) para ambos ambientes, indicando el predominio de L-AAAs, baja abundancia bacteriana y escasa degradación de las partículas orgánicas en suspensión, similar a los resultados obtenidos por Venturini *et al.*, (2020).

La suma del % molar de Ser + Gly + Thr ha sido utilizado como proxy de la presencia organismos silíceos tanto en la MOP en suspensión como en sedimentos marinos (por ej., Muller *et al.*, 1986). En las estaciones marinas la razón Ser + Thr + Gly / Asp fue mayor con valores > 3 indicando la presencia de diatomeas en la MOP en suspensión en la Bahía Collins. En el SEP la razón Asp/Glu refleja una leve predominancia de Asp sobre Glu, apuntando una mayor presencia de organismos calcáreos respecto a las estaciones marinas.

6.3. Potenciales impactos en aguas costeras antárticas

La separación de las estaciones del SEP y marinas en dos grupos en base a los resultados del ANOSIM, denota que ambos ambientes muestran características fisicoquímicas y bioquímicas de la MOP en suspensión diferentes. Según los resultados del SIMPER las estaciones marinas presentan mayor salinidad, así como concentraciones mayores de LIP, BPC, SPM y CHO cuando comparadas con las estaciones del SEP. Estas diferencias serían resultado de un reducido aporte de agua dulce por la escorrentía del Glaciar Collins hacia el ambiente costero-marino y del origen marino de la MOP en suspensión presente en la Bahía Collins, la cual sería derivada principalmente de diatomeas fitoplanctónicas y del pastoreo del zooplancton. También, la MOP en suspensión en la Bahía Collins es lábil, poco degradada y tiene un alto valor energético, representando una fuente de alimento rico en PRT y BPC, fácilmente asimilable por organismos marinos heterotróficos (Antonio *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2016; Cau *et al.*, 2021). En contraste, el SEP muestra mayor temperatura, menor pH y SPM, algo característico de estos sistemas de canales de deshielo poco profundos (Arkadiusz *et al.*, 2014), donde la MOP en suspensión tendría un origen terrestre y dulceacuícola, derivando de

cianobacterias y criptofitas, pero también de microorganismos heterótrofos y fotoheterótrofos que son dominantes (Valdespino-Castillo *et al.*, 2018). La MOP en suspensión del SEP también es lábil, poco degradada y rica en PRT, pero con bajo valor energético y menor palatabilidad para los organismos marinos comparativamente a la MOP marina.

El fitoplancton es definitivamente el componente más importante de la MOP marina en aguas superficiales (Kharbush *et al.*, 2020). El POM derivado en gran medida del fitoplancton desempeña un papel importante en la vinculación de los productores primarios con los herbívoros como fuente crucial de alimento y en la exportación de carbono a las profundidades del océano (Jo *et al.*, 2021). En la Antártida, los principales depredadores marinos (pingüinos, focas y ballenas) dependen directa o indirectamente de la materia orgánica derivada de las microalgas fotosintéticas, ya que la cantidad y la calidad de la MOP producida por el fitoplancton tiene consecuencias para todo el ecosistema marino a través de los procesos conocidos como ascendentes o *bottom up* (Gruner *et al.*, 2008).

Aún no se han obtenido resultados concluyentes sobre el impacto de la creciente escorrentía de agua de deshielo, sedimentos y MOP de origen terrestres en los ecosistemas marinos adyacentes. Actualmente, se sabe que la MOP marina proporciona a los consumidores marinos alimento con alto valor nutricional, rico en proteínas, mientras que la MOP terrestre es un recurso alimenticio de baja calidad para los organismos marinos. Si los glaciares continúan derritiéndose a una velocidad acelerada debido al aumento de la temperatura superficial, es posible que el valor nutricional de la MOP disminuya, lo que afectaría las redes tróficas de las regiones costeras de la Antártida. En este contexto, los resultados de este trabajo son relevantes y podrían servir para comparar con otros ecosistemas marinos costeros de la Antártida. De todas formas, para mejorar nuestra comprensión de la estructura y dinámica de los ecosistemas marinos costeros en la Antártida y abordar los impactos actuales y futuros, relacionados con el cambio climático y sus impactos, se requieren estudios más detallados y profundos de las condiciones existentes y su variabilidad espacio-temporal.

7. Conclusiones

Se reconocieron dos ambientes con diferencias marcadas en sus características físico-químicas del agua, lo cual es esperable al tratarse de ambientes distintos. Las estaciones del SEP tienen mayor temperatura debido a su poca profundidad y calentamiento por radiación solar directa. Presentando bajas concentraciones de SPM debido a que se alimentan de agua de deshielo del glaciar, mostrando aumentos en la conductividad y concentración de material en suspensión aguas abajo.

En contraste, el agua superficial marina en la Bahía Collins tiene características homogéneas de temperatura, salinidad, pH y concentración de SPM, lo que sugiere un bajo aporte de agua de deshielo por escorrentía glaciar durante el momento del muestreo. La influencia de la escorrentía del Glaciar Collins en la Bahía parece ser restringida, y la influencia del agua de deshielo en las

características físico-químicas y bioquímicas de la Bahía Collins se reporta bajo condiciones climáticas cálidas.

La Bahía Collins presenta concentraciones relativamente bajas de SPM en comparación con bahías cercanas, como Potter Cove. Estas diferencias se atribuyen a la presencia de un sistema de escorrentía glaciar poco desarrollado en la Bahía Collins, así como a la de los glaciares limpios circundantes que aportan poco material terrestre.

Concentraciones de Clo-a significativamente mayores en las estaciones del SEP que en las marinas, sugiere que la microbiota de agua dulce, principalmente las cianobacterias, es la principal responsable de la producción de biomasa. En contraste, las estaciones marinas con concentraciones más bajas de Clo-a y razones Clo-a:Feop < 1 , presentan MOP en suspensión compuesta principalmente por biomasa fitoplanctónica alterada por la presión de pastoreo del zooplancton.

La prevalencia de las PRT sobre los otros dos biopolímeros, tanto en las estaciones del SEP como en las marinas, indica el carácter lábil de la MOP en suspensión en ambos ambientes.

El predominio de PRT en el SEP está asociado a cianobacterias y criptofitas, pero también posiblemente a la degradación microbiana de la MOP en suspensión por organismos heterótrofos y fotoheterótrofos. El predominio de PRT en las estaciones marinas está asociado a floraciones de diatomeas fitoplanctónicas. Donde su menor concentración frente a los AAs en el medio marino, podría estar relacionada con la degradación rápida de las proteínas en aminoácidos simples por microorganismos marinos, lo que lleva a una menor concentración de proteínas disponibles en el agua.

Concentraciones de CHO y LIP significativamente mayores en las estaciones marinas respecto a las del SEP indican una composición distinta de la MOP en suspensión en el agua de mar respecto al agua de deshielo glaciar y que derivan de fuentes distintas. En contraste con el SEP, la MOP en el ambiente marino posee mayor contenido de CHO y LIP asociados a detritos fitoplanctónicos poco degradados, a la acumulación de reservas energéticas por parte del fitoplancton (principalmente diatomeas) y a la actividad de pastoreo del zooplancton sobre el fitoplancton.

Razones PRT:CHO > 1 en todas las estaciones reafirman el carácter lábil de la MOP en suspensión en ambos ambientes, sin embargo, razones LIP:CHO > 1 muestran el mayor valor energético de la MOP en suspensión en las estaciones marinas, debido a la alta contribución de LIP.

Los AAs dominantes en la MOP en suspensión del SEP fueron Gly, Ala y Glu, mientras que en las estaciones marinas los AAs Gly, Glu y Ala fueron los dominantes. En el ambiente marino la dominancia de Gly se atribuye a la presencia de material fitoplanctónico detrítico. La mayor concentración de Glu en las estaciones marinas respecto a las del SEP indica que la MOP en suspensión derivada del fitoplancton marino está poco degradada. Asimismo, la mayor concentración de Ala en la MOP en suspensión del SEP indica mayor degradación respecto del ambiente marino.

Los valores de ID indican un estado de degradación de la MOP en suspensión bajo tanto en las estaciones del SEP como en el ambiente marino, corroborado por valores de la razón entre isómeros D AAs/L AAs < 1 en ambos ambientes.

8. Consideraciones finales

El presente trabajo hace énfasis en la importancia de la investigación de la dinámica de la escorrentía de agua de deshielo y la MOP en suspensión en los ecosistemas marinos costeros de la Antártida, en particular en áreas donde se espera que el derretimiento de los glaciares sea más pronunciado en el futuro. Como perspectiva, es crucial un estudio profundo de los cambios en la calidad de la MOP, y la identificación de los organismos más afectados por estos cambios, así como, la determinación de los impactos a largo plazo en las redes tróficas y la biodiversidad marina, para poder conocer y comprender mejor dichas interacciones. Además, se plantea la importancia de desarrollar estrategias de monitoreo continuo de los ecosistemas marinos costeros de la Antártida para detectar los cambios en la composición y calidad de la MOP y los cambios en las comunidades biológicas, lo que permitiría una mejor comprensión de los impactos del cambio climático en estas regiones y la evaluación de posibles medidas de mitigación y adaptación. En este sentido, es de relevancia la colaboración e intercambio con otras instituciones interesadas en abordar los impactos del cambio climático en los ecosistemas marinos costeros de la Antártida y promover la importancia de estos frágiles ecosistemas en el futuro.

9. Referencias bibliográficas

- Accornero, A., Manno, C., Esposito, FGMC, & Gambi, MC. 2003. The vertical flow of particulate matter in the Terra Nova Bay polynya. Part II. Biological components. *Antarctic Science*, 15(2), 175-188.
- Amon, R, Benner, R. 2003. Combined neutral sugars as indicators of the diagenetic state of dissolved organic matter in the Arctic Ocean. *Deep-Sea Research, Part I: Oceanographic Research Papers* 50: 151–169. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(02\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(02)00130-9)
- Antonio E.S., Kasai A., Ueno M., Won N., Ishihi Y., Yo-koyama H., Yamashita Y., 2010. Spatial variation in organic matter utilization by benthic communities from Yura River- Estuary to offshore of Tango Sea, Japan. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 86: 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.10.020>
- Aracena, C., González, H.E., Garcés-Vargas, J. *et al.* 2018. Influence of summer conditions on surface water properties and phytoplankton productivity in embayments of the South Shetland Islands. *Polar Biology* 41: 2135–2155. <https://doi.org/10.1007/s00300-018-2338-x>.
- Arnosti, C., Repeta, D.J. 1994. Oligosaccharide degradation by anaerobic marine bacteria: Characterization of an experimental system to study polymer degradation in sediments. *Limnology and Oceanography* 39:1865–1877. <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.8.1865>
- Barry, R.G. 1985. The cryosphere and climate change. In: *Detecting the Climatic Effects of Increasing Carbon Dioxide* (ed. By M.C. MacCracken & F.M. Luther, 109-148. U.S. Dept. of Energy DOE/ER 0235.

- Berdalet, E., Latasa, M., and Estrada, M. 1994. Effects of nitrogen and phosphorous starvation on the nucleic acid and protein content of heterocapsasp. *J. plankton res.*16, 303–316. doi:10.1093/plankt/16.4.303. <https://doi.org/10.1093/plankt/16.4.303>
- Bianchi T.S., Findlay S., Fontvieille D. 1991. Experimental degradation of plant materials in Hudson River sediments. I. heterotrophic transformations of plant pigments. *Biogeochemistry*, 12: 171-187. <https://doi.org/10.1007/BF00002606>
- Bianchi, T.S., Canuel, E.A. 2011. Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems. Princeton University Press, Princeton New Jersey, p. 395, 978-0-691-13414-7. <https://doi.org/10.1515/9781400839100>
- Burdige, D.J., Skoog, A., Gardner, K. 2000. Dissolved and particulate carbohydrates in contrasting marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 1029–1041. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00361-0)
- Cau, A., Ennas, C., Moccia, D., Mangoni, O., Bolinesi, F., Saggiomo, M., ... & Pusceddu, A. 2021. Release of organic matter particles beneath melting sea ice (Terra Nova Bay, Ross Sea, Antarctica): Possible relationships with zooplankton. *Journal of Marine Systems*, 217, 103510. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2021.103510>
- Chen, Jie.2014. Factors Affecting Carbohydrate Production and the Formation of Transparent Exopolymer Particles (TEP) by Diatoms. Doctoral dissertation, Texas A & M University. Available electronically from <https://hdl.handle.net/1969.1/152546>
- Chinarro, D., 2014. Analysis and identification of Collins Glacier drainage. In: System Engineering Applied to Fuenmayor Karst Aquifer (San Julián de Banzo, Huesca) and Collins Glacier (King George Island, Antarctica). Springer Theses, pp: 117-141. DOI: 10.1007/978-3-319-08858-7_5
- Clarke, K. R., & Warwick, R. M.2001. Change in marine communities. An approach to statistical analysis and interpretation, PRIMER-E Ltd, Plymouth Marine Laboratory, UK, 176 p. <https://plymsea.ac.uk/id/eprint/7656>
- Clarke, K.R. 1993. Nonparametric multivariate analyzes of changes in community structure. *Australian Journal of Ecology*, 18(1), 117-143. <https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.1993.tb00438.x>
- Collos, Y., Hussein-Ratrema, J., Bec, B. 2005. Phaeopigment dynamics, zooplankton grazing rates, and autumnal peak ammonium in a Mediterranean lagoon. *Hydrobiology* 550, 83–93. <https://doi.org/10.1007/s10750-005-4365-1>
- Cook A.J., Fox, A.J., Vaughan, D.G., Ferrigno J.G. 2005. Retreating Glacier Fronts on the Antarctic Peninsula over the Past Half-Century. *Science* 308: 541–544. Doi:10.1126/science.1104235.
- Danovaro, R. 2009. Methods for the Study of Deep-Sea Sediments, Their Functioning and Biodiversity. 1st Edition. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781439811382>
- Dauwe, B., Middelburg, J.J. 1998. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. *Limnology and Oceanography* 43: 782–798. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.5.0782>
- Dauwe, B., Middleburg, J.J., Rijswijk, V., Sinke, J., Herman, P.M.J., C.H.R. Heip. 1999. Enzymatically hydrolysable amino acids in the North Sea sediments and their possible implication for sediment nutritional values. *Journal of Marine Research* 57: 109–134.
- Dittmar, T., Fitznar, H.P., Kattner, G. 2001. Origin and biogeochemical cycling of organic nitrogen in the eastern Arctic Ocean as evident from D- and L- amino acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 4103–4114. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00688-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00688-3)

- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 39: 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Fabiano, M., Povero, P., Danovaro, R. 1993. Distribution and composition of particulate organic matter in the Ross Sea (Antarctica). *Polar Biology* 13: 525–533. <https://doi.org/10.1007/BF00236394>
- Fernandes, L., Garg, A., Borole, D.V. 2014. Amino acid biogeochemistry and bacterial contribution to sediment organic matter along the western margin of the Bay of Bengal. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 83: 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2013.09.006>
- Fernstrom, J. D. 2005. Branched-chain amino acids and brain function. *The Journal of nutrition*, 135(6), 1539S–1546S. doi: 10.1093/jn/135.6.1539S. PMID: 15930466.
- Ferreira, G., Schloss, I., Mercuri, G., Ferreira, L., Klaus-Uwe, R., 2008. The potential ecological significance of dissolved and particulate matter in the water column of Potter Cove, King George Island (Isla 25 de Mayo), South Shetland Islands. *Rep. Pol. Mar. Res.* 571, 47–55. Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven. ISSN 1618–3193.
- Fichez, R. 1991. Composition and fate of organic matter in underwater cave sediments: implications for the biogeochemical cycle of organic carbon. *Acta Oceanologica*, 14(4), 369–377. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00101/21265/>
- Finkel, ZV, Follows, MJ, Liefer, JD, Brown, CM, Benner, I. & Irwin, AJ. 2016. Phylogenetic diversity in the macromolecular composition of microalgae. *PLoS One*, 11(5), e0155977. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0155977>
- Fitznar, H.P., Lobbes, J.M., Kattner, G., 1999. Determination of enantiomeric amino acids with high-performance liquid chromatography and pre-column derivatisation with o-phthalaldehyde and N-isobutyrylcysteine in seawater and fossil samples (mollusks). *Journal of Chromatography A* 832: 123–132. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)01000-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)01000-0)
- Folch, J., Lees, M., & Sloane Stanley, G. H. (1957). A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J Biol Chem*, 226(1), 497–509.
- Gaines, S.M., Eglinton, G., Rullkotter, J. 2009. *Echoes of life: what fossil molecules reveal about earth history*. Oxford University Press, New York. Deep sea mud. Pp: 101–152.
- Gruner, D. S., Smith, J. E., Seabloom, E. W., Sandin, S. A., Ngai, J. T., Hillebrand, H., et al. (2008). A cross-system synthesis of consumer and nutrient resource control on producer biomass. *Ecol. Lett.* 11, 740–755. doi: 10.1111/j.1461-0248.2008.01192.x
- Kaiser, K. & Benner, R. 2005. Hydrolysis-induced racemization of amino acids. *Limnology and Oceanography: Methods*, 3(8), 318–325. <https://doi.org/10.4319/lom.2005.3.318>
- Kharbush, J. J., Close, H. G., Van Mooy, B. A. S., Arnosti, C., Smittenberg, R. H., Le Moigne, F. A. C., et al. (2020). Particulate organic carbon deconstructed: molecular and chemical composition of particulate organic carbon in the ocean. *Front. Mar. Sci.* 7:518. doi: 10.3389/fmars.2020.00518
- Keil, R. G., & Fogel, M. L. 2001. Reworking of amino acid in marine sediments: Stable carbon isotopic composition of amino acids in sediments along the Washington coast. *Limnology and Oceanography*, 46(1), 14–23. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0014>
- Keil, R.G., Tsamakis, E., Hedges, J. I. 2000. *Early diagenesis of particulate amino acids in marine systems. Perspectives in amino acid and protein geochemistry*, Oxford University Press, New York. Pp: 69–82.

- Kim, B.K., Lee, J.H., Joo, H.T., Song, H.J., Yang, E.J., Lee, S.H., Lee, S.H. 2016. Macromolecular compositions of phytoplankton in the Amundsen Sea, Antarctica. *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography* 123: 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2015.04.024>
- Lehninger AL, Nelson DL, Cox MM 2006. *Principios de Bioquímica*. 4a Ed. Barcelona: Ediciones Omega.
- Li, S.P., Ochyra, R., Wu, P.C., Seppelt, R.D., Cai, M.H., Wang, H.-Y., Li, C.S., 2009. *Drepanocladus longifolius* (Amblystegiaceae), an addition to the moss flora of King George Island, South Shetland Islands, with a review of Antarctic benthic mosses. *Polar Biol.* 32, 1415–1425. <https://doi.org/10.1007/s00300-009-0636-z>
- Llanillo, P.J., Aiken, C.M., Cordero, R.R., Damiani, A., Sepúlveda, E., Fernández-Gómez, B. 2019. Oceanographic variability induced by tides, the intraseasonal cycle and warm subsurface water intrusions in Maxwell Bay, King George Island (West-Antarctica). *Scientific Reports Nature* 9(1): 1-17. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54875-81>.
- Lorenzen C.J., 1967. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, 12: 343-346.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193, 265-275.
- Manna, V., Malfatti, F., Banchi, E., Cerino, F., De Pascale, F., Franzo, A., ... & Celussi, M. 2020. Prokaryotic response to organic material derived from phytodetritus in epi- and mesopelagic Antarctic waters. *Frontiers in Microbiology*, 1242. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.01242>
- Marsh, J.B., Weinstein, D.B. 1966. A simple charring method for determination of lipids. *Journal of Lipid Research* 7: 574–576.
- Meredith, M. P., I. A. Renfrew, A. Clarke, J. C. King, and M. A. Brandon(2004), Impact of the 1997/98 ENSO on the upper waters of Marguerite Bay, western Antarctic Peninsula, *J. Geophys. Res.*, 109, C09013, doi:10.1029/2003JC001784.
- Meredith, M.P., Falk, U., Bers, A.V., Mackensen, A., Schloss, I.R., Ruiz Barlett, E., *et al.* 2018. Anatomy of a glacial meltwater discharge event in an Antarctic cove. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 376: (2122) 20170163. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0163>
- Meredith, M.P., King, J.C., 2005. Rapid climate change in the ocean west of the Antarctic Peninsula during the second half of the 20th century. *Geophysical Research Letters* 32: L19604. <https://doi.org/10.1029/2005GL024042>.
- Meyers, P.A. 2003. Application of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34: 261–290. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7)
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27: 213–250. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00049-1)
- Milner, A.M., Khamis, K., Battin, T.J., Brittain, J.E., Barrand, N.E., Füreder, L., Hodson, A.J. 2017. Glacier shrinkage driving global changes in downstream systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114(37): 9770-9778. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619807114>
- Misic, C., Covazzi-Harriague, A., Mangoni, O., Aulicino, G., Castagno, P., Cotroneo, Y. 2017. Effects of physical constraints on the lability of POM during summer in the Ross Sea,

- Misic, C., Povero, P., Fabiano, M. 2002. Ectoenzymatic Ratios in Relation to Particulate Organic Matter Distribution (Ross Sea, Antarctica). *Microbial Ecology* 44: 224–234. <https://doi.org/10.1007/s00248-002-2017-9>.
- Mojica Moncada, D. F., Cardenas, C., Mojica, J., Brondi, F., Barragán Barrera, D. C., Marangunic, C., ... & Casassa, G. 2020. The Lange Glacier and its impact due to temperature increase in the Admiralty Bay, King George Island, Antarctic Peninsula during the Austral Summer 2018-2019. In AGU Fall Meeting Abstracts (Vol. 2020, pp. C062-0004).
- Moskalik M., C'wiałka J., Szczucin'ski W., Dominiczak A., Głowacki O., Wojtysiak K., Zagórski P. 2018. Spatiotemporal changes in the concentration and composition of suspended particulate matter in front of Hansbreen, a tidewater glacier in Svalbard. *Oceanologia* 60: 446–463, <http://dx.doi.org/10.1016/j.oceano.2018.03.001>.
- Munoz, Y.P., Wellner, J.S. 2018. Seafloor geomorphology of western Antarctic Peninsula bays: a signature of ice flow behaviour. *The Cryosphere* 12: 205–225. <https://doi.org/10.5194/tc-12-205-2018>.
- Myklestad, S. 1974. Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms. I. Comparison of nine different species in culture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 15(3), 261-274. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(74\)90049-5](https://doi.org/10.1016/0022-0981(74)90049-5)
- Nagar, S., Antony, R., & Thamban, M. 2021. Extracellular polymeric substances in Antarctic environments: A review of their ecological roles and impact on glacier biogeochemical cycles. *Polar Science*, 30, 100686. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2021.100686>
- Neder, C., Fofonova, V., Androso, A., Kuznetsov, I., Abele, D., Falk, U., ... & Jerosch, K. 2022. Modelling suspended particulate matter dynamics at an Antarctic fjord impacted by glacier melt. *Journal of Marine Systems*, 231, 103734. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2022.103734>
- Nguyen, RT and Harvey, HR 1997. Cycle of proteins and amino acids during the decomposition of phytoplankton in oxic and anoxic waters. *Organic Geochemistry*, 27(3-4), 115-128. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00076-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00076-4)
- Pane, L., Feletti, M., Francomacaro, B., Mariottini, GL, 2004. Coastal summer Zooplankton biomass and copepod community structure near the base Italian Terra Nova (Terra Nova Bay, Ross Sea, Antarctica). *J. plankton res.* 26 (12), 1479– 1488. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbh135>
- Pusceddu A., Dell'Anno A., Fabiano M., 2000. Organic matter composition in coastal sediments at Terra Nova Bay (Ross Sea) during summer 1995. *Polar Biology*, 23: 288-293. <https://doi.org/10.1007/s0030000050446>
- Reimann, B. E. F., & Volcani, B. E. 1967. Studies on the biochemistry and fine structure of silica shell formation in diatoms: III. The structure of the cell wall of *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin. *Journal of ultrastructure research*, 21(3-4), 182-193.
- Riley, J. P., & Chester, R. 1989. *Introducción a la química marina* (No. 551.4601 R5). México: AGT.
- Romankevich, E. A. 1984. *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*. Berlin: Springer-Verlag. doi: 10.1007/978-3-642-49964-7
- Rückamp, M., Brau, M., Sukro, S., Blindow, N. 2011. Observed glacial changes on the King George Island ice cap, Antarctica, in the last decade. *Global and Planetary Change* 79: 99-109. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2011.06.009>

- Sañé E., 2010. Organic matter in sediments of Antarctic continental shelves under the influence of climate change. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Universitat de Barcelona (UB) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). (Tesis de doctorado). <http://hdl.handle.net/10261/101773>
- Shields, M. R., Bianchi, T. S., Osburn, C. L., Kinsey, J. D., Ziervogel, K., Schnetzer, A., et al. (2019). Linking chromophoric organic matter transformation with biomarker indices in a marine phytoplankton growth and degradation experiment. *Mar. Chem.* 214:103665. doi: 10.1016/j.marchem.2019.103665
- Schloss IR, Doris A, Moreau S, Demers S, Bers V, González O, Ferreyra G, 2012. Phytoplankton dynamics response to 19-year climate trends (1991-2009) at Potter Cove (Antarctica). *J Sea Syst* 92: 53–66 *Shelf Science* 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.10.006>
- Sheridan, C., Lee, C., Wakeham, SG., Bishop, J K., 2002. Suspended particle organic composition and cycling in surface and midwaters of the equatorial Pacific Ocean, Deep Sea Research Part I: *Oceanographic Research Papers*, Volume 49, Issue 11, Pages 1983-2008, ISSN 0967-0637, [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(02\)00118-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(02)00118-8).
- Shields, M. R., Bianchi, T. S., Osburn, C. L., Kinsey, J. D., Ziervogel, K., Schnetzer, A., et al. 2019. Linking chromophoric organic matter transformation with biomarker indices in a marine phytoplankton growth and degradation experiment. *Mar. Chem.* 214:103665. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103665>
- Simões, C.L., Da Rosa, K.K., Czapela, F.F., Vieira, R., Simões, J.C. 2015. Collins Glacier retreat process and regional climatic variations, King George Island, Antarctica. *Geographical Review* 105: 462-471. <https://doi.org/10.1111/j.1931-0846.2015.12091.x>
- Smith, WO, Delizo, LM, Herbolzheimer, C. 2017. Distribution and abundance of mesozooplankton in the Ross Sea, Antarctica. *Polar Biol* 40, 2351–2361. <https://doi.org/10.1007/s00300-017-2149-5>
- Steig, E., Schneider, D., Rutherford, S. et al. 2009. Warming of the Antarctic ice-sheet surface since the 1957 International Geophysical Year. *Nature* 457: 459–462. <https://doi.org/10.1038/nature07669>.
- Tanoue E, 1985. Distribution and chemical composition of particulate organic matter in the Pacific sector of the Antarctic Ocean. *Trans Tokyo Univ Fish* 6: 43-57
- Toro M., Camacho A., Rochera C., Rico E., Bañón M., Fernández-Valiente E., Marco E., Justel A., Avendaño M.C., Ariosa Y., Vincent W.F. & Quesada A. 2007. Limnological characteristics of the freshwater ecosystems of Byers Peninsula, Livingston Island, in maritime Antarctica. *Polar Biology* 30, 635-649. <https://doi.org/10.1007/s00300-006-0223-548>
- Turner J., Colwell S.R., Marshall G.J., Lachlan-Cope T.A., Carleton A.M., Jones P.D., Lagun V. Reid P A., Lagovkina S. 2005. Antarctic climate change during the last 50 years. *International Journal of Climatology* 25: 279–294. <https://doi.org/10.1002/joc.1130>
- Unger, D., Herbeck, L.S., Min, L., Bao, H., Wu, Y., Zang, J., Jennerjahn, T., 2013. Sources, transformation and fate of particulate amino acids and hexosamines under varying hydrological regimes in the tropical Wenchang/Wenjiao Rivers and Estuary, Hainan, China. *Continent. Shelf Res.* 57, 44–58. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2012.02.014>
- Vandewiele, S., Cowie, G., Soetaert, K., Middelburg, J.J. 2009. Amino acid biogeochemistry and organic matter degradation state across the Pakistan margin oxygen minimum zone. *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography* 56: 318–334. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.05.035>

- Venturini, N., Zhu, Z., Bessonart, M., García-Rodríguez, F., Bergamino, L., Brugnoli, E., Muniz, P., Zhang, J. 2020. Between- summer comparison of particulate organic matter in surface waters of a coastal area influenced by glacier meltwater runoff and retreat. *Polar Science* 26: <https://doi.org/10.1016/j.polar.2020.100603>
- Verdugo, P., Alldredge, A.L., Azam, F., Kirchman, D.L., Passow, U., Santschi, P.H. 2004. The oceanic gel phase: a bridge in the DOM–POM continuum. *Marine Chemistry* 92(1-4): 67-85. ISSN 0304-4203, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.017>.
- Volkman, J.K., Tanoue, E., 2002. Chemical and biological studies of particulate organic matter in the ocean. *Journal of Oceanography* 58: 265–279. <https://doi.org/10.1023/A:1015809708632>.
- Volume 226, Issue 1, Pages 497-509, ISSN 0021-9258, [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)64849-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)64849-5).
- Wei, J.E., Chen, Y., Wang, J., Yan, S.B., Zhang, H.H., Yang, G.P. 2021. Amino acids and amino sugars as indicators of the source and degradation state of sedimentary organic matter. *Marine Chemistry* 230: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103931>
- Wen, J., Kang, J., Xie, Z., Han, J., Lluber, A. 1994. Climate, mass balance and glacial changes on small dome of Collins Ice Cap, King George Island, Antarctica. *Antarctic Research (Chinese)* 5(1): 52–61. (In Chinese with English summary).
- Winberg, G.G. 1971. Symbols, units and conversion factors in study of fresh waters productivity, Int. Biol. Programme Central Office, London, UK, pp: 1–25.
- Wu, G. (2021). Amino acids: biochemistry and nutrition. CRC Press.
- Wu, Y., Dittmar, T., Ludwichowski, K. U., Kattner, G., Zhang, J., Zhu, Z. Y., et al. (2007). Tracing suspended organic nitrogen from the Yangtze River catchment into the East China Sea. *Mar. Chem.* 107, 367–377. doi: 10.1016/j.marchem. 2007.01.022
- Yoo, K.C., M.K. Lee, H.I. Yoon, Y.I. Lee and C.Y. Kang. 2015. Hydrography of Marian Cove, King George Island, West Antarctica: implications for ice proximal sedimentation during summer. *Antarct. Sci.*, 27: 185-196. doi:10.1017/S095410201400056X
- Yoon, H.I., Park, B.-K., Domack, E.W., Kim, Y. 1998. Distribution and dispersal pattern of suspended particulate matter in Maxwell Bay and its tributary Marian Cove in the south Shetland islands, west Antarctica. *Marine Geology* 152: 261–275. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00098-X)
- Zaborska, A., Włodarska-Kowalczyk, M., Legeżyńska, J., Jankowska, E., Winogradow, A., Deja, K. 2018. Sedimentary organic matter sources, benthic consumption and burial in west Spitsbergen fjords—Signs of maturing of Arctic fjordic systems? *Journal of Marine Systems* 180: 112-123. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2016.11.005>
- Zar J.H., 1999. Biostatistical Analysis, 4th edition. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- Zhang, J., Zhang, R., Wu, Q., Xu, N. 2012. Diagenetic alterations of amino acids and organic matter in the upper Pearl River Estuary surface sediments. *Biogeosciences* 9: 555–564. <https://doi.org/10.5194/bg-9-555-2012>
- Zhu, Z-Y., Wu, Y., Liu, S-M., Wegner, F., Hu, J., Zhang, J., Zhang, R-F. 2016. Organic carbon flux and particulate organic matter composition in Arctic valley glaciers: examples from the Bayelva River and adjacent Kongsfjorden. *Biogeosciences* 13: 975-987. <https://doi.org/10.5194/bg-13-975-2016>

